Postverlagsort Dresden

BAND 90 FEBRUAR 1940 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
APR 26 1940
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Athen (Direktor: Prof. Dr. C. Zenghelis).

Zenghelis, C., und **Katharina Stathi** (Athen, Griechenland), Über kolloides Rhenium und seine katalytischen Eigenschaften 129

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.G. Berlin und der Dienststelle f. Virusforschung der Biologischen Reichsanstalt f. Land- und Forstwirtschaft.

v. Borries, B., und **G. A. Kausche** (Berlin), Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden (mit 18 Abb. im Text und auf 2 Tafeln) . 132

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Svensson, H. (Upsala, Schweden), Theorie der Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte (mit 11 Abb.) 141

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Weyde, E., und **E. Wicke** (Göttingen), Die Gestalt der Sorptionsflächen bei der Ad- und Desorption unter verschiedenen Bedingungen. Experimenteller Teil (mit 19 Abb.) 156

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua. III. Zur Thermodynamik der inneren Reibung (mit 2 Abb.) 172

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Takada, T., und **K. Kanamaru** (Tokio, Japan), Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide, II. Über das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide gegenüber Azeton—Wasser und Äthylalkohol—Wasser (mit 5 Abb.) 178

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Kanamaru, K., T. Takada, und **Ei-iti Wada** (Tokio, Japan), Über die Viskositätserniedrigung der Nitrozellulose. Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten, V. (mit 6 Abb.) 183

Aus dem Bakteriologischen Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Jena.

Knöll, H. (Jena), Zur Methodik der Bestimmung der maximalen Porenweiten von Filtern (mit 4 Abb.) 189

Aus der Physik.-chem. Abteilung (Kolloidchemie) des physiolog.-chem. Institutes an der Universität Wien.

Berndel, J. (Wien), Filter mit bekannter, gleicher Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen (mit 1 Abb.) 194

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Einecke, E. (Kiel), Die elektrothermische Dispersion der Metalle (mit 4 Abb.) . . 196

Blom, A. V. (Zürich), Plastische Formänderungen bei Kunststoffen (mit 5 Abb.) . . 201

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo., und **W. Mischke** (Leipzig), Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. III. (mit 4 Abb.) . . 205

Janacek, O. (München), Beitrag zur Kenntnis der kolloidchemischen Vorgänge bei der Kalkscheidung und CO_2-Saturation . . . 215

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:
I. Grenzschichtforschung 220
II. Film- und Fadenforschung 221
III. Kolloidforschung 221
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 222
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 224
VI. Biochemie und Medizin 225
VII. Technische Kolloidforschung 228

Bücherbesprechungen 247

Patent-Teil

Waeser, B. (Strausberg b. Berlin), Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, I. 251

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kanamaru, K., und T. Takada, Über das elektrokinetische Potential von Zellulose und deren Derivaten.
Janacek, O., Die Vorgänge bei der Scheidesaturation mit Berücksichtigung der kolloidchemischen Reaktionen.
Angelescu, E., und St. Szász, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, V.
Willems, J., Über orientierte Aufwachsungen von Somatoiden.
Schultze, K., Kapillargesetze des Bodens.
Lauffer M. A., und W. M. Stanley, Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus.
Kandilarow, G. G., Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit von polydispersen Kaolin-Quarz- und Bodenpulvern in Elektrolytlösungen, I.
Stimmig, F., Kunststoffe, insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw., aus hochpolymeren Gebilden.
Kolarow, N., Über die Flüchtigkeit der kleinen Teilchen von Salzkristallen mit und ohne polymorpher Umwandlung.
Waeser, B., Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, II.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Kristall-Systeme und einige Folgerungen.
Buchholz, E., und H. Viehweger, Physikalisch-chemische Untersuchungen an der Antimonsäure.
Schachtschabel, P., Untersuchungen über die Sorption von Tonmineralen und organischen Bodenkolloiden und die Bestimmung des Anteiles dieser Kolloide an der Sorption im Boden.
Küntzel, A., und Doehner, Lösungszustand und das Quellungsverhalten des Kaseins in der Milch.
Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. III.

Bakterienfilter
aus JENAer GLAS „G 5 auf 3“

Zweischichtige Glasfilter
Rasche Filtration
Sterilisieren nach Belieben

Bitte Sonderdruck 5855 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Bezug durch den Fachhandel

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

90. Band Februar 1940 Heft 2

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Athen (Direktor: Prof. Dr. C. Zenghelis).

Über kolloides Rhenium und seine katalytischen Eigenschaften.

Von C. Zenghelis und Katherina Stathi (Athen, Griechenland).)*

(Eingegangen am 19. Dezember 1939)

In einer früheren Mitteilung[1]) haben wir gezeigt, daß Rhenium in feiner Verteilung bestimmte katalytische Eigenschaften aufweist, wie z. B. bei der Synthese des Ammoniaks aus den Elementen usw. Dies veranlaßte uns im vorigen Jahr zu dem Versuch, das Rhenium in den kolloiden Zustand zu bringen und seine katalytischen und Hydrierungseigenschaften zu beobachten. Dabei nahmen wir an, daß es in diesem Zustand die erwähnten Eigenschaften in stärkerem Maße zeigt.

Die Durchführung gelang durch Anwendung des Verfahrens, vermittels dessen der eine von uns bereits früher kolloides Rhodium darstellen konnte[2]). Es besteht in einer Abänderung der Paal'schen Methode, wobei statt Hydrazin, welches sich als ungeeignet erwies, eine Formollösung als Reduktionsmittel zur Anwendung gelangte.

Die Darstellungsweise sowie die bei unseren Versuchen mit dem so gewonnenen kolloiden Rhenium erhaltenen Resultate haben wir auf dem X. Internationalen Kongreß in Rom mitgeteilt[3]). Im folgenden soll zunächst eine kurze Zusammenfassung dieser Mitteilung gebracht werden. Zur Darstellung des Elements im kolloiden Zustand löst man 1 g Kaliumperrhenat in 100 ccm zweimal destillierten Wassers, fügt eine nach der Vorschrift von Paal bereitete Lösung von Natriumprotalbinat hinzu und erwärmt auf 40 —50° C.

Man erhitzt dann weiter auf 60° C und setzt bei dieser Temperatur tropfenweise bis zur vollständigen Reduktion 3proz. Natronlauge und Formollösung (40 Proz.) zu. Dann wird lange Zeit dialysiert und die Lösung bei 40° C konzentriert. Man erhält auf diese Weise eine braune, sehr stabile Lösung von kolloidem Rhenium, welche Brown'sche Bewegung und negative Kataphorese zeigt.

Die katalytischen und Hydrierungseigenschaften des Sols wurden in folgenden Fällen untersucht:

1. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd.

Sie wurde bei vier verschiedenen Konzentrationen beobachtet, wobei das Rheniumsol eine mäßig katalytische Wirkung zeigte, welche besonders bei konzentrierteren Lösungen monomolekular verläuft.

2. Wasserstoffabsorption.

Sie verlief bei 20—21° C während 24 Stunden. Es wurden 0,39 ccm H_2 (auf 0° C und 760 mm umgerechnet) absorbiert, eine Menge, die etwa dem 400fachen Volumen des angewandten metallischen Rheniums entspricht.

3. Hydrierung von Maleinsäure.

Die vollständige Anlagerung des Wasserstoffs gelingt mit ziemlich geringer Geschwindigkeit. 0,3 g Maleinsäure brauchten zur vollen Hydrierung und Bildung von Bernsteinsäure in Gegenwart eines 0,0207 g Rheniummetall enthaltenden Sols etwa 30 Stunden.

4. Ammoniaksynthese.

Drei Liter einer Mischung von reinstem Wasserstoff und Stickstoff im Volumverhältnis 3:1 wurden bei 85° C durch 10 ccm Sol, welches 0,0165 g Rheniummetall enthielt, im Verlaufe von zwei Stunden hindurchgeleitet. Die Ausbeute betrug 3,25 ccm $\frac{N}{100}$ Ammoniaklösung. Unter den gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart der dreißigfachen Menge (0,5 g) von nur fein verteiltem metallischem Rhenium lieferte der Versuch nur den dritten Teil der Ausbeute an Ammoniak[4]).

Das auf die erwähnte Weise hergestellte kolloide Rhenium zeigte im allgemeinen eine weit größere katalytische Wirkung als das metallische Rhenium in feiner Verteilung[5]). Nach dieser ersten Mitteilung über kolloides Rhenium wurden weitere Versuche angestellt, um das Kolloid in aktiver Form darzustellen, die mit erhöhter Hydrierungsfähigkeit verbunden sein sollte.

*) Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

[1]) C. Zenghelis und K. Stathi, Österr. Chemiker-Ztg. **4** (1937).

[2]) C. R. Acad. Sci. **170**, 1058 (1920).

[3]) Acta des X. Int. Kongr. in Rom **2**, 821 (1938).

[4]) Österr. Chemiker-Ztg. **4** (1937).

[5]) ibidem.

Während die verschiedenen Reaktionen mit nach Paal dargestellten Kolloiden der Platingruppe nur in alkalischer Lösung durchführbar sind, erweisen sich die nach der Vorschrift von Skita erhaltenen Kolloide der gleichen Gruppe unter Anwendung von Gummiarabikum als Schutzkolloid auch in saurer Lösung als stabil, und man kann mit diesen in vielen Fällen weiter verlaufende Hydrierungen erreichen.

Infolgedessen haben wir versucht, das Rhenium auch nach dem Skita'schen Verfahren in den kolloiden Zustand überzuführen. Durch Anwendung dieser Methode auf das Kaliumhexachlorrhenat (K_2ReCl_6) erhält man bei Zusatz von Gummiarabikum eine geringe Menge eines instabilen Kolloids (Brown'sche Bewegung). Wurde weiter unter leichtem Erwärmen verdünnte Hydrazinlösung zugesetzt, färbte sich die Lösung bald braun, und es erschien eine heller gefärbte Suspension. Nach einigen Stunden hinterblieb eine ungefärbte klare Lösung. Auf weiteren Zusatz von Hydrazin erfolgte keine Reduktion.

Zur Gewinnung eines stabilen Kolloids arbeiteten wir nach verschiedenen Mißerfolgen wie folgt:

1 g Kaliumhexachlorrhenat (K_2ReCl_6) wird in 10 ccm zweimal destilliertem Wasser gelöst und mit 100 ccm Gummilösung gemischt. Dazu fügt man 60 ccm 1 proz. Hydrazinlösung und erwärmt 5 Minuten lang auf dem Wasserbade auf 45 bis 50° C. Dann werden 3 ccm Formaldehyd (35 Proz.) hinzugesetzt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde weiter erwärmt. Dann wird die Lösung in einen Dialysator gebracht und nach vollständigem Auswaschen bei 45—50° C bis auf 100 ccm konzentriert.

Das so gewonnene Produkt ist sehr stabil und zeigt im Ultramikroskop die charakteristischen Eigenschaften kolloider Systeme: Brown'sche Bewegung sowie negative Kataphorese.

Mit diesem Sol wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd.

Dazu wurden verwandt a) eine Lösung von 1 g Superoxyd in 22 Liter zweimal destillierten Wassers; 2. eine 5 proz. Lösung von Natronlauge; 3. eine 1 proz. Lösung von Kaliumpermanganat und Rheniumsole verschiedener Konzentration. Bei jedem Versuch wurden je 10 ccm Peroxyd-, Natriumhydroxyd- und kolloide Rheniumlösung angewandt und von dieser Mischung jedesmal 5 ccm mit 3 ccm 30 proz. Schwefelsäure versetzt und mit Permanganatlösung titriert.

Resultate.

1. Versuch:

Temp. 23,5° C. Rheniumgehalt 0,0206 g

Zeit in Minuten	0	5	15	45	60
Permanganatlösung in ccm	14,8	14	12,6	9,2	8,4

2. Versuch:

Temp. 23° C. Rheniumgehalt 0,0532 g

Zeit in Minuten	0	5	15	45	60
Permanganatlösung in ccm	14	13	11,2	7,6	6,4

3. Versuch:

Temp. 23° C. Rheniumgehalt 0,2066 g

Zeit in Minuten	0	33	60	120	240
Permanganatlösung in ccm	15,6	11,4	9,2	4,1	0,8

4. Versuch:

Temp. 23° C. Rheniumgehalt 0,2066 g

Zeit in Minuten	0	30	60	120	240
Permanganatlösung in ccm	15,6	11,5	9,2	4,0	0,8

Ein Kontrollversuch ohne Kolloidzusatz zeigte nur geringe, kaum merkliche Spaltung.

2. Wasserstoffabsorption.

Das Sol wurde in einen mit Tropftrichter versehenen Apparat eingebracht, welcher einerseits mit dem Wasserstoffgasometer, anderseits mit einer Winkler'schen Bürette in Verbindung stand. Nach Austreibung der Luft wurde die Absorption des Wasserstoffs in der Bürette jedesmal notiert. Das Absorptionsgefäß wurde dauernd elektrisch geschüttelt.

3. Hydrierungen.

Maleinsäure.

0,3 g Maleinsäure wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit Natriumbikarbonat neutralisiert und der Lösung 10 ccm der kolloiden Rheniumlösung, welche 0,206 g Rhenium enthielt, hinzugefügt. Dann wurde Wasserstoff bei Zimmertemperatur (28° C) und 758,5 mm Druck hindurchgeleitet. Die Absorption war nach 210 Minuten vollendet.

Es wurden 61,5 ccm Wasserstoff absorbiert, welche 56 ccm bei 0° C und 760 mm entsprechen (theoretisch 57,3).

Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption:

Zeit in Minuten	0	15	30	60	90	120	150	180	210	240
absorb. ccm	0	15	25	40	45	50,5	55	57,5	61,5	61,5

Zur Isolierung der gebildeten Bernsteinsäure wurde der Katalysator mit Salzsäure niedergeschlagen und mit Wasser gewaschen.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Schmelzpunkt der Kristalle der gebildeten Bernsteinsäure 182° C (theoretisch 182,8° C).

Zimtsäure.

0,3 g Zimtsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Man setzt zu dieser Lösung eine Solmenge, die 0,0206 g Rhenium entspricht. Die Absorption des Wasserstoffs bei 26,5° C und 753,5 mm Hg war in 5 Stunden vollständig. Es wurden bei 0° C und 760 mm 42,4 ccm Wasserstoff absorbiert, statt 48,4 ccm, welche theoretisch zur vollen Hydrierung nötig sind.

Geschwindigkeit der Absorption:

Zeit in Minuten	0	15	30	60	90	120	150
abs. H in ccm	0	5	10	15,5	21	26	31,5

Zeit in Minuten	180	210	240	270	300	330
abs. H in ccm	35,5	37	42,5	45	47,6	47,6

Zur Isolierung der gebildeten Hydrozimtsäure wurde der Katalysator durch Salzsäure niedergeschlagen und auf dem Filter mit Äther ausgewaschen.

Die Probe darauf, ob als Nebenprodukt der Reduktion Zimtaldehyd gebildet wurde, verlief negativ. Die Hydrozimtsäure wurde aus dem ätherischen Filtrat in wässerige $NaHCO_3$-Lösung aufgenommen, die Lösung mit HCl angesäuert und die freie Säure mit Äther extrahiert.

Die nach Vertreiben des Äthers übrig gebliebenen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 49,9° C (Schmelzpunkt der Hydrozimtsäure 48,7° C).

Hydrierung des Azobenzols.

1 g Azobenzol wurde in 306 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der wässerigen Lösung von 0,083 g Rhenium in 5 ccm Wasser gemischt.

Dauer der Hydrierung 24 Stunden. Der Versuch verlief negativ.

Was die zunächst bei der Reduktion von Kaliumhexachlorrhenat mit Hydrazin allein gebildete braune Suspension angeht, so zeigt sie keinen merklichen katalytischen Einfluß auf das Wasserstoffperoxyd. Weiter ist sie nicht imstande, Maleinsäure zu hydrieren. Sie stellt wahrscheinlich ein niederes Oxyd des Rheniums dar, aber ohne freies metallisches Rhenium.

Die Frage, ob das erhaltene kolloide Rhenium aus reinem Metall besteht oder ob es ein Suboxyd oder ein Gemisch beider ist, läßt sich kaum mit absoluter Gewißheit beantworten. Doch spricht der chemische Charakter des Rheniums als Halbedelmetall, die Leichtigkeit, mit der es aus seinen Verbindungen durch Reduktion erhalten wird, wie auch die den Kolloiden der Platingruppe ähnlichen Eigenschaften (seine hohe Resistenz gegenüber Sauerstoff, das spezifische Gewicht usw.) für die Annahme, daß das Rhenium im Solzustand als Metall vorliegt.

Vergleicht man die mit den beiden Arten des kolloiden Rheniums erhaltenen Ergebnisse miteinander, so kommt man zu nachstehenden Folgerungen:

Das neue Präparat absorbiert mehr Wasserstoff, beschleunigt die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds stärker und hydriert organische Verbindungen stärker. So vollzieht sich die Hydrierung der Maleinsäure unter gleichen Bedingungen in 210 Minuten, während das mit Protalbinsäure geschützte Sol 30 Stunden dazu benötigt.

Im allgemeinen zeigt das kolloide Rhenium katalytische Eigenschaften, die denen der Kolloide aus der Platingruppe ähneln. Von den letzteren besitzt das von uns zum ersten Male im kolloiden Zustand dargestellte Rhodium die kräftigste katalytische Wirkung und Hydrierungsfähigkeit. Es absorbiert auch mehr Wasserstoff.

Dem Rhodium stehen Palladium und Platin sehr nahe, während Rhenium eine wesentlich schwächere katalytische Wirkung besitzt, die bei den übrigen Metallen der Platingruppe noch schwächer erscheint.

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G. und der Dienststelle für Virusforschung der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft.

Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden.

Von B. v. Borries und G. A. Kausche (Berlin).

(Eingegangen am 17. Dezember 1939)

1. Ziel der Arbeit.

Zur Bestimmung der Form eines Teilchens wird man ein Abbildungsgerät benutzen müssen, dessen Auflösungsvermögen klein gegenüber den Teilchenabmessungen ist. In früheren Arbeiten[1,2]) über die übermikroskopische Untersuchung kleiner Teilchen wurde angegeben, daß zur Formbestimmung dieser Faktor zwischen Teilchengröße und Auflösungsvermögen 10 ... 5 betragen müsse. Ziel dieser Arbeit soll sein, diese Aussage für verschiedene Formen der Teilchen näher zu präzisieren und an Beispielen zu erläutern. Als Untersuchungsobjekt wird kolloides Gold verschiedener Größe verwendet. — Nachdem bereits bei der ersten übermikroskopischen Untersuchung von Kolloiden[3]) auf die Möglichkeit hingewiesen worden war, den Dispersitätsgrad aus den elektronenoptischen Aufnahmen zu bestimmen, soll in der vorliegenden Arbeit die Größe der untersuchten Goldkolloide durch Häufigkeitsverteilungskurven angegeben werden.

2. Der Verlauf der Schwärzung im Bild einer Teilchenecke.

Für die vorliegende Untersuchung wollen wir gewisse vereinfachende und schematisierende Voraussetzungen machen. Wir wollen annehmen, daß ein kleines Körperchen von kristalliner Form abgebildet werden soll, welches in Richtung der optischen Achse projiziert einen geradlinig begrenzten, mehr oder weniger regelmäßigen Umriß mit scharfen Ecken besitzt. Wir wollen ferner annehmen, daß die Dichte des Körpers groß sei, so daß bereits nahe dem Rande des Teilchens die Elektronen durch die durchstrahlte Masse soweit abgestreut werden, daß praktisch keine Elektronen mehr zur Bilderzeugung beitragen.

In Fig. 1 bezeichne die Linie AAA die Begrenzung, die sich bei unendlich scharfer Abbildung eines Teilchens ergeben würde, welches in der Projektion an der Ecke des Umrisses den Winkel β zeigt. Wenn ein solches Teilchen mit einem Abbildungsgerät vom Auflösungsvermögen δ, d. h. mit einem Zerstreuungskreis vom Durchmesser $2\,\delta$, abgebildet wird, so verschmiert sich nach einer früheren Arbeit[4]) der Schwärzungsverlauf an der Kante längs der Linie BB in Fig. 1 in einer Form,

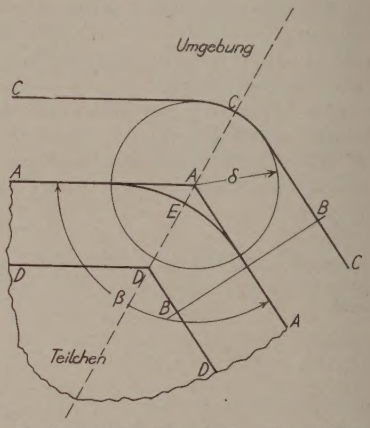


Fig. 1. Abbildung der Umrißecke eines Körpers mit einem Gerät vom Auflösungsvermögen δ. Die Linie AEA stellt den Ort der halben Schwärzung dar.

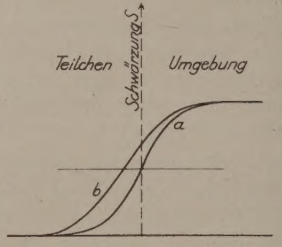


Fig. 2. Schwärzungsverlauf längs der Linie BB (Kurve a) und längs der Winkelhalbierenden (Kurve b) in Fig. 1.

wie die Kurve *a* in Fig. 2 zeigt. Nur außerhalb der Linie CCC haben wir die volle Schwärzung und nur innerhalb der Linie DDD haben wir keine Schwärzung der photographischen Platte. Der Ort der wahren Körperbegrenzung ist dort zu suchen, wo die halbe Schwärzung zwischen Größtwert und Kleinstwert herrscht. An der Ecke

[1]) B. v. Borries und E. Ruska, Der Stand des Übermikroskopes. Z. VDI. **82**, 937 (1938).

[2]) W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radczewski, Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939).

[3]) D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung. Naturwiss. **25**, 825 (1937).

[4]) B. v. Borries und E. Ruska, Die Eigenschaften der übermikroskopischen Abbildung. Naturwiss. **27**, 281 (1939).

eines Körpers wird die Schwärzung einen komplizierteren Verlauf haben, der von dem Schwärzungsverlauf an der Kante abweicht. Der Bereich dieser Störung wird sich jedoch beschränken auf einen Kreis um den Eckpunkt der Linie AA mit dem Halbmesser δ. An diesem Eckpunkt wird im Bild die auftretende Elektronendichte nicht wie in einem beliebigen Punkt einer Kante $= {}^1/_2$ sein, sondern es werden beispielsweise bei einem Sechseck auf diesen Punkt von ${}^2/_3$ des gesamten Raumes Elektronen auftreffen, so daß wir längs der Winkelhalbierenden im Punkt A in diesem Falle eine Schwärzung von ${}^2/_3$ erwarten können. Im allgemeinen Fall erwarten wir die Schwärzung $\frac{2\pi}{\beta}$. Wir erhalten also in Fig. 2 für den Schwärzungsverlauf längs der Winkelhalbierenden in Fig. 1 einen Schwärzungsverlauf, der etwa der Kurve b entsprechen wird. Das Auge wird den Kontrast, d. h. also die Umrißbegrenzung auch an dieser Stelle dort sehen, wo die größte Steilheit der Schwärzungskurve, oder, was etwa auf dasselbe hinauskommt, die halbe Schwärzung vorhanden ist. Wir können nun in Fig. 1 auf der Winkelhalbierenden aus Kurve b (Fig. 2) den Ort der halben Schwärzung bei E eintragen, und nun den geometrischen Ort der halben Schwärzung interpolieren, den das Auge als Umrißbild erkennen wird. Die Linie kann den Geraden-Zug AAA erst innerhalb des um den Eckpunkt geschlagenen Kreises vom Halbmesser δ verlassen, und wir werden sicher nicht zu günstig rechnen, wenn wir bei allen in Betracht kommenden Winkeln β diesen geometrischen Ort als Kreis annähern, welcher den Geraden-Zug AAA in den Schnittpunkten mit dem Kreis berührt und auf der Winkelhalbierenden durch den Punkt E geht.

3. Das Verhältnis der Größe eines als solches noch erkennbaren Vielecks zum Auflösungsvermögen.

Wenn, wie wir im vorigen Abschnitt sahen, durch die mit Fehlern behaftete Abbildung die Ecken eines Körpers abgerundet erscheinen, so ist zu fragen, wie groß die Kantenlänge eines Umrisses sein muß gegenüber dem Auflösungsvermögen, wenn man das Bild noch einwandfrei als Vieleck erkennen will. Hierfür lassen sich verschiedene geometrische Bedingungen aufstellen. Wir haben gefunden, daß es eine hinreichende Bedingung ist, wenn man verlangt, daß das geradlinig abgebildete Stück der Kante ebenso groß sein soll, wie die Sehne des Abrundungsbogens. Die Verhältnisse, die sich ergeben, sind in Fig. 3 aufgezeichnet. Nach den dort angegebenen Beziehungen haben wir in Fig. 4 verschiedene Vielecke dargestellt, die mit dem gleichen Auflösungsvermögen abgebildet sind. Wir erkennen, daß die Größe der Vielecke mit der Eckenzahl sehr erheblich ansteigen muß, wenn wir sie mit dem gleichen Auflösungsvermögen noch hinreichend ähnlich darstellen wollen. Man könnte meinen, daß die Formen in Fig. 4 für das Auge noch so deutlich erkennbar sind, daß man für die Größe des geradlinigen Teiles der Kante eine noch mildere Bedingung wählen könnte, als oben in Fig. 3 geschehen. Indessen muß man berücksichtigen,

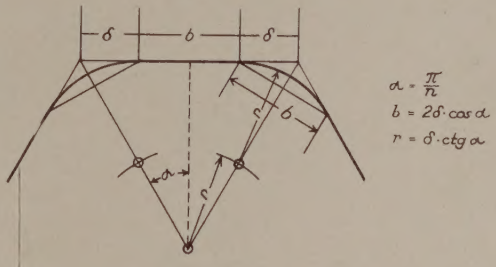


Fig. 3. Abbildung eines n-Ecks mit einem Auflösungsvermögen δ, wenn der geradlinig abgebildete Teil b der Kante gleich der Länge der Sehne des Abrundungsbogens ist.

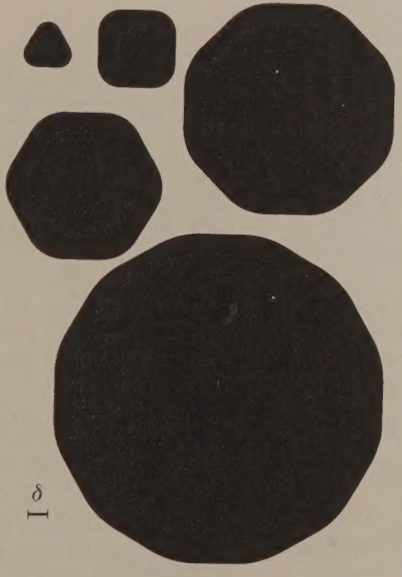


Fig. 4. Figuren verschiedener Vielecke, erzeugt mit gleichem Auflösungsvermögen δ. Je höher die Eckenzahl ist, um so größer müssen die Vielecke sein, wenn sie noch genügend ähnlich dargestellt werden sollen. Die Länge der Sehne des Abrundungsbogens ist jeweils gleich dem geradlinig dargestellten Kantenteil.

daß die Abbildung nicht mit einer tatsächlichen scharfen Kante zustande kommt, so daß in einem übermikroskopischen Bild durch diesen Verwischungseffekt die Erkennbarkeit noch gegenüber den Figuren der Fig. 4 schlechter ist. Um zu Angaben zu kommen, die noch eine gewisse Sicherheit in der Formerkennbarkeit enthalten, wollen wir daher die Bedingung: gerade Kante = Sehnenlänge des Abrundungsbogens aufrechterhalten.

Eine zusammenfassende Darstellung gewinnen wir, wenn wir in Fig. 5 den Durchmesser d'

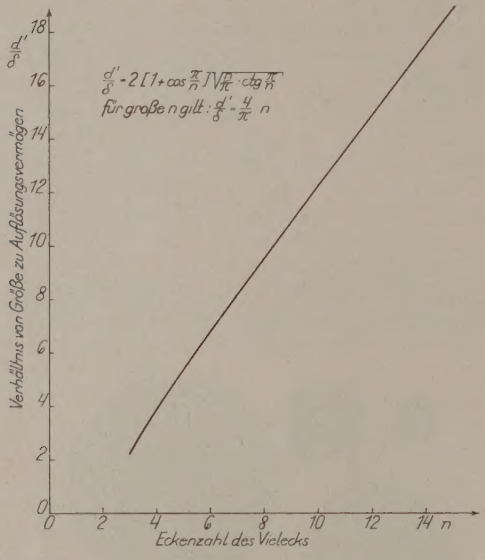


Fig. 5. Größe regelmäßiger Vielecke (gemessen als Durchmesser d' des flächengleichen Kreises) in Vielfachen des Auflösungsvermögens, abhängig von der Eckenzahl n.

eines Kreises, welcher mit dem abzubildenden Vieleck flächengleich ist, als Maß für die Größe des Objektes einführen und in Beziehung setzen zum Auflösungsvermögen δ. Wir sehen, daß ein Dreieck mit $\frac{d'}{\delta} = 2$ noch als solches erkannt werden kann, während für ein Zwölfeck $\frac{d'}{\delta} = 15$ erforderlich ist. Es zeigt sich also, daß die in den eingangs erwähnten Arbeiten[5]) genannten Zahlen von $\frac{d'}{\delta} = 5 \ldots 10$ in demjenigen Bereich liegen, der für die Abbildung kristalliner Formen in Frage kommt.

[5]) Siehe Fußnote 1, 2.

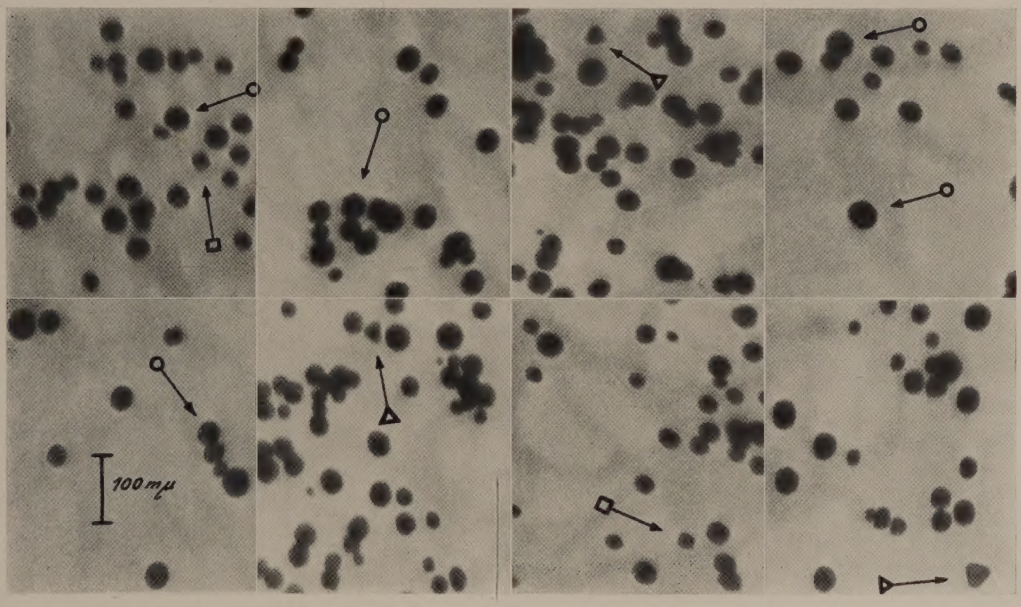
4. Die Bestimmung der Form kolloider Goldteilchen aus dem übermikroskopischen Bild.

In Fig. 6 sind einige Ausschnitte aus verschiedenen auf das 100000fache vergrößerten Aufnahmen desjenigen kolloiden Goldes der Firma Imhausen zusammengestellt, an dem auch die in den Fig. 10—14 wiedergegebenen Untersuchungen über die Teilchengröße durchgeführt sind. Fig. 7 gibt einige Ausschnitte aus anderen Goldsolen der Firma Imhausen, wobei das linke Drittel eine Vorstellung davon vermittelt, wie die Teilchen nebeneinander auf dem Film liegen: An einer Stelle, an der sich die zerrissene Folie gerollt hat, sieht man tangential an der Filmoberfläche entlang. Fig. 8 zeigt schließlich die Aufnahme eines Goldkolloids, das durch Reduktion von Goldchlorid mit Virusprotein hergestellt ist.

Bei oberflächlichem Hinschauen scheinen die Teilchen in den Fig. 6 und 7 kugelig zu sein. Bei näherer Betrachtung entdeckt man jedoch Formen, die man als regelmäßige Dreiecke, Vierecke, Sechsecke und in einigen Fällen auch als Achtecke ansprechen muß. Auch beobachtet man einige deutlich rhombische Formen. Bei weitem die überwiegende Anzahl der Teilchen erscheint rundlich oder sechseckig. In den Figuren sind besonders charakteristische Vertreter der betreffenden Teilchenform jeweils durch Pfeile gekennzeichnet, deren Bedeutung in der gemeinsamen Unterschrift der Bilder angegeben ist. In Fig. 6 können wir Teilchen noch sicher als Sechsecke ansprechen, deren Durchmesser d' etwa 40 mμ beträgt. Das Auflösungsvermögen δ dieser Aufnahme liegt etwa bei 8 ... 10 mμ. Hieraus ergibt sich für die Erkennbarkeit regelmäßiger Sechsecke für das Verhältnis $\frac{d'}{\delta}$ ein experimenteller Wert von 4 bis 5, während unsere Abschätzung nach Fig. 5 den Wert 6 bis 8 lieferte. Es bestätigt sich also, daß bei der Ableitung, wie oben erwähnt, mehrfach nach der sicheren Seite gerechnet wurde.

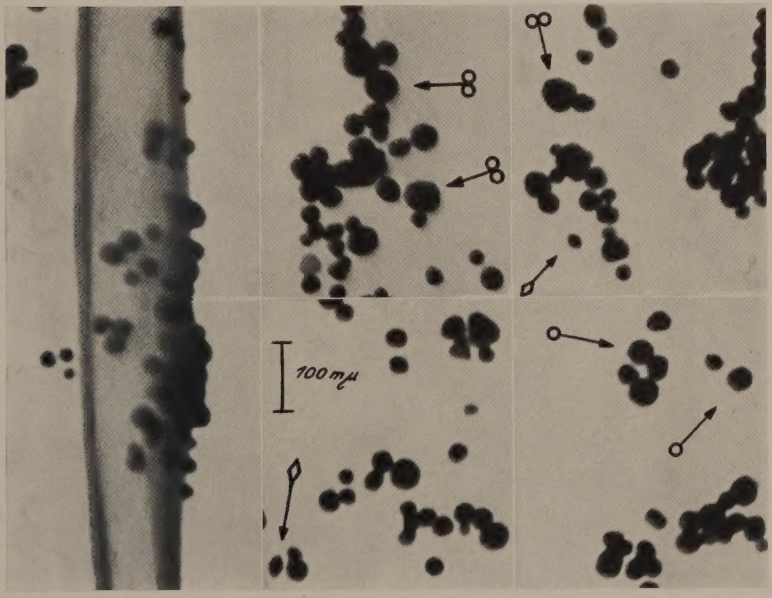
Alle die in den übermikroskopischen Fig. 6 bis 8 auftretenden Formen werden durch folgende Annahme befriedigt: Die Grundform der Teilchen des hier untersuchten Goldes ist das Oktaeder. An den Ecken dieser Oktaeder können die Flächen des Würfels auftreten, es kommen also Kombinationen zwischen Oktaeder und Würfel vor; jedoch sind Formen, die sich dem Würfel nähern, seltener.

Im einzelnen ist zu den beobachteten Formen zu sagen: ein vollständiges Oktaeder, welches auf einer seiner Flächen liegt, erscheint in der Projektion als regelmäßiges Sechseck. Ist es mit den



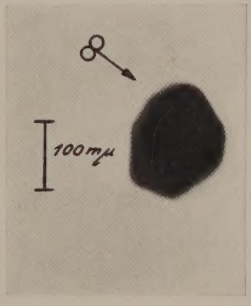
II/1128/1129/1130/39

Fig. 6. Kolloides Gold Imhausen. Vergr.: 100000:1, elektronenoptisch: 35000:1.
(Vgl. auch die Fig. 10 bis 14.)



III/449/473/474/39

Fig. 7. Kolloides Gold Imhausen.
Vergr.: 100000:1, elektronenoptisch: 22000:1.



III/495/39

Fig. 8. Kolloides Gold aus Goldchlorid mit Virusprotein reduziert.
Vergr.: 100000:1
elektr.-opt.: 19000:1

Fig. 6 bis 8. Übermikroskopische Aufnahmen zur Bestimmung der Teilchenform des kolloiden Goldes.

Dreieck: ◁
Quadrat: □
Rhombus: ◇
Sechseck: ○
Achteck: 8

Flächen des Würfels kombiniert und liegt es auf der Oktaederfläche, so müßte es als Zwölfeck erscheinen, das jedoch bei einem Auflösungsvermögen von 8 ... 10 mμ nach Fig. 5 einen Durchmesser von 120 ... 150 mμ haben müßte, wenn es als solches erkannt werden sollte. Da die vorkommenden Teilchen wesentlich kleiner sind, erscheinen sie im übermikroskopischen Bild rund. — Ein Oktaeder, welches auf der Spitze steht — ein Fall, der bei dem untersuchten System vorkommen kann, da das Gold an Fäden von Tabakmosaikvirusprotein adsorbiert war — erscheint als Quadrat. Es ist erklärlich, daß dieser Fall relativ selten ist. — Die als Dreiecke beobachteten Goldteilchen können eine Form haben, die im Modell entsteht, wenn von einem vollständigen Oktaeder ein Teil durch einen nahe einer Dreiecksfläche parallel zu dieser geführten Schnitt abgetrennt wird. — Ein Oktaeder, dessen sechs Ecken durch Würfelflächen ersetzt sind, erscheint in der Projektion als Achteck, wenn es auf einer der Würfelflächen steht, solange diese Würfelflächen klein sind gegen die Dreiecksflächen. Diese Lage dürfte verhältnismäßig selten sein und tatsächlich beobachten wir auch nur wenige Achtecke. — Ein unter geeignetem Winkel schief liegendes Oktaeder stellt sich als Rhombus dar. Eine solche schiefe Lage dürfte selten sein, womit in Übereinstimmung steht, daß sich nur wenige Rhomben in den Bildern finden.

Wenn die vorherrschende Form der Kristalle der Würfel wäre, dessen Ecken durch die Flächen eines Oktaeders ersetzt sein könnten, so müßten wir mehr quadratische Formen finden, da die dann wahrscheinlich meistens auf der größeren Würfelfläche liegenden Teilchen sich als Quadrate abzeichnen würden. Die geringe Zahl der beobachteten Quadrate scheint uns diesen Fall auszuschließen. — Das Ergebnis, daß die Grundform des kolloiden Goldes das Oktaeder ist, steht im übrigen in Übereinstimmung mit den bisher in der Kolloidchemie herrschenden Vorstellungen[6]) *).

Nicht bei allen von uns untersuchten Goldarten ließ sich die Teilchenform einwandfrei bestimmen. Fig. 9 (vgl. auch Fig. 15 Kurve 4) gibt eine Aufnahme von einem relativ großen Kolloid wieder, dessen Form bei dem in der Aufnahme vorhandenen Auflösungsvermögen stets noch erkennbar sein müßte, wenn die Teilchen alle scharfkantig wären. Wir müssen aus der Aufnahme schließen, daß die Teilchen zum Teil abgerundete Kristallformen besitzen; allerdings ist dazu zu sagen, daß dieses System etwa $1^1/_2$ Jahre im Dunkeln gestanden hat.

5. Die Bestimmung der Größenverteilung verschiedener Goldkolloide aus übermikroskopischen Bildern.

a) Das Meßverfahren.

Die Originalaufnahmen, aus denen die Größenverteilungskurven entnommen wurden, wiesen Vergrößerungen von 16000 bis 37000 auf; sie wurden jeweils auf 100000 nachvergrößert. In dieser Vergrößerung wurde der Durchmesser durch Anlegen eines Maßstabes bestimmt, wobei als wahre Begrenzung des Teilchens die Linie des stärksten Schwärzungsabfalls[7]) in der Umgrenzung angenommen wurde. Streng ist dies Verfahren nur dann richtig, wenn die Ausmessung an der Linie des stärksten Schwärzungsabfalls auf der Originalplatte vorgenommen wird, weil sich durch verschiedene Kopierverfahren die steilste Stelle des Schwärzungsabfalls verschieben kann. Für die hier angestrebte Genauigkeit schien jedoch die Ausmessung auf der Vergrößerung zulässig, zumal alle Platten auf das gleiche, extra harte Agfa-Brovira-Papier so vergrößert wurden, daß die Trägerfolie immer etwa die gleiche Schwärzung ergab. — Die Teilchen waren zumeist praktisch so isodiametrisch, daß eine Messung des Durchmessers nur in einer Richtung zu erfolgen brauchte. Bei einigen größeren Goldkolloiden, die ein Achsenverhältnis bis zu 1:1,2 aufwiesen, wurden die beiden Achsen gemessen und linear gemittelt. Die Auszählung erfolgte in Klassen von 4 zu 4 mμ; dieser Wert entspricht in 100000-facher Vergrößerung einer Strecke von 0,4 mm, einem Wert, der einerseits groß genug ist, daß sich bei der Ausmessung hinreichend sicher entscheiden läßt, ob ein bestimmtes Teilchen der einen oder der anderen Klasse zuzurechnen ist, und der anderseits nicht zu weit unter dem jeweiligen Auflösungsvermögen liegt.

b) Die Zuverlässigkeit der Methode.

Zunächst galt es zu klären, ob das Verfahren der Größenverteilungsbestimmung mittels des Übermikroskops reproduzierbare Werte liefert. Zu diesem Zwecke wurde aus einer Anzahl von Aufnahmen kolloiden Goldes, die anläßlich einer Untersuchung über die Reaktion zwischen kol-

[6]) R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, Kolloidforschung in Einzeldarstellungen 1 (Leipzig 1925).

*) Anmerkung bei der Korrektur: Aus inzwischen aufgenommenen Bildern von kolloidem Silber, die ähnliche Teilchenformen zeigen, schließen wir, daß auch das kolloide Silber in der gleichen Weise kristallisiert ist.

[7]) Siehe Fußnote 4.

loidem Gold und Tabakmosaikvirusprotein[8]) gemacht worden waren, die Größenverteilung einzeln bestimmt und miteinander verglichen. Das untersuchte kolloide Gold ist hergestellt von der Firma Imhausen & Co., Witten a. d. Ruhr; übermikroskopische Aufnahmen sind in Fig. 6 wiedergegeben. In Fig. 10 ist die Größenverteilung des Systems, wie sie sich aus verschiedenen Aufnahmen von kurz hintereinander hergestellten Präparaten ergab, in verschieden gekennzeichneten dünnen Linien aufgetragen. Wir erkennen, daß die drei Kurven nicht sehr beträchtlich voneinander abweichen; die noch auftretenden Unterschiede dürften zum Teil daher rühren, daß bei den drei betreffenden Aufnahmen die elektronenoptische Vergrößerung nicht ganz genau bestimmt worden war. Als stark ausgezeichnete Kurve ist die Größenverteilung aller in den drei Aufnahmen ausgemessenen Teilchen dargestellt. Infolge der großen Zahl von etwa 900 Messungen schließt sich diese Verteilungskurve bereits sehr weitgehend einer Gauß'schen Verteilungskurve an.

Um zu kontrollieren, ob sich auch aus anderen Aufnahmen, die an anderen Tagen von anderen Präparaten des gleichen Systems gewonnen wurden, die gleiche Größenverteilung ergab, wurde die Untersuchung wiederholt. Hierbei wurde auf genaue Ermittlung der elektronenoptischen Vergrößerung bei allen Aufnahmen geachtet. Das Ergebnis ist in Fig. 11 dargestellt. Hier weichen die vier dünn gezeichneten, jeweils zu einer Aufnahme gehörenden Kurven nur noch sehr wenig voneinander und von der dick gezeichneten Summenkurve ab. Diese selbst steht in außerordentlich guter Übereinstimmung mit der Summenkurve Fig. 10.

Wenn die Größenverteilung eines kolloiden Systems bekannt ist, ist es möglich, den mittleren Durchmesser der Teilchen zu bestimmen. Dies ist in den, den beiden Fig. 10 und 11 beigegebenen Tabellen geschehen. Dabei ist sowohl der lineare Mittelwert des Durchmessers als auch der kubische Mittelwert bestimmt worden. Beide unterscheiden sich bei der hier vorliegenden Form der Häufigkeitsverteilung wenig voneinander. Den kubischen Mittelwert des Durchmessers müssen wir betrachten, wenn wir die Ergebnisse mit denen anderer in der Kolloidchemie üblicher Verfahren vergleichen wollen, weil diese das mittlere Gewicht eines Kolloides und damit den kubischen Mittelwert des Durchmessers bestimmen.

[8]) G. A. Kausche und H. Ruska, Die Sichtbarmachung der Adsorption von Metallkolloiden an Eiweißkörpern. I. Die Reaktion kolloides Gold—Tabakmosaikvirus. Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).

Vom Hersteller werden folgende Daten des untersuchten Goldes angegeben: 66 mg Gold im Liter; $4 \cdot 10^{14}$ kolloide Teilchen im Liter. Hieraus ergibt sich bei Annahme kugeliger Teilchenform ein Durchmesser von 25 mμ. Wenn über die Genauigkeit dieser Angaben auch nichts bekannt ist, so daß ein unmittelbarer Vergleich beider Größenbestimmungen nicht möglich ist, so soll doch dazu bemerkt werden, daß bei der übermikroskopischen Größenbestimmung höhere Werte erwartet werden müssen. Tatsächlich sind die Teilchen ja nicht völlig kugelig, sondern gelegentlich sind eine oder zwei Dimensionen bevorzugt. Da nun die Teilchen meistens mit der flachen Seite auf dem Film liegen, bestimmt man mit dem Übermikroskop in diesen Fällen die größeren Abmessungen.

Als Ergebnis der in Fig. 10 und 11 dargestellten Untersuchung können wir folgendes feststellen:

1. Der grundsätzliche Charakter der Größenverteilungskurve eines kolloiden Systems läßt sich bereits angeben, wenn nur etwa 100—200 Teilchen ausgemessen werden, weil die dabei sich ergebende Kurve nur wenig von derjenigen Verteilung abweicht, die sich bei Auszählung von etwa 2000 Teilchen ergibt.

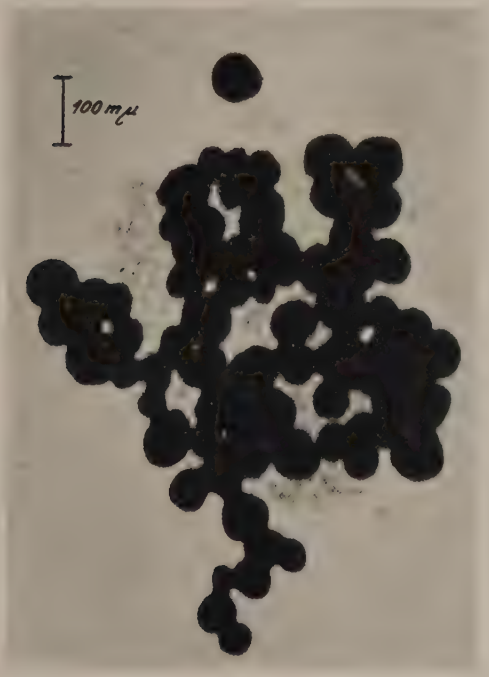
2. Da die Größenverteilungskurve für ein und dasselbe kolloide System aus verschiedenen, an verschiedenen Tagen hergestellten Präparaten immer gleich bleibt, müssen wir schließen, daß durch das Präparationsverfahren eine selektive Bevorzugung besonders großer oder besonders kleiner Teilchen nicht stattfindet, was an sich bei dem mit der übermikroskopischen Präparationstechnik verbundenen Eintrocknungsprozeß denkbar wäre.

3. Der mittlere Durchmesser der Teilchen läßt sich aus den Verteilungskurven mit großer relativer Genauigkeit bestimmen. Die Ergebnisse zweier voneinander unabhängiger Untersuchungen weichen nur um wenige Prozente voneinander ab.

c) Die Häufigkeitsverteilung des Durchmessers, der Oberfläche und des Gewichtes kolloider Goldteilchen.

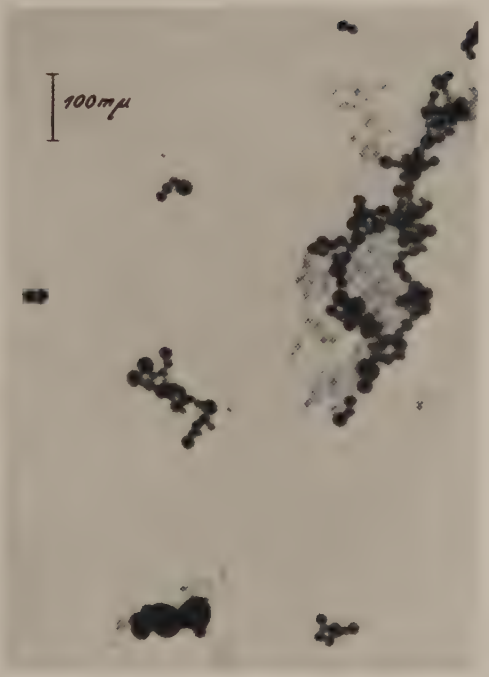
Fassen wir die in Fig. 10 und 11 wiedergegebenen Untersuchungen zusammen, so erhalten wir die Häufigkeitskurven des Durchmessers der Kolloidteilchen von Fig. 12, die sich auf die große Zahl von 1870 Teilchen stützt. Für das arithmetische Mittel des Durchmessers erhalten wir $M = 28{,}72 \pm 0{,}16$ mμ, für die mittlere Abweichung $\sigma = \pm 6{,}88$ mμ*). Mit diesen beiden Werten

*) Hier sowie in den Figuren 10 bis 16 sind die Mittelwerte des Durchmessers auf ein bis zwei Stellen



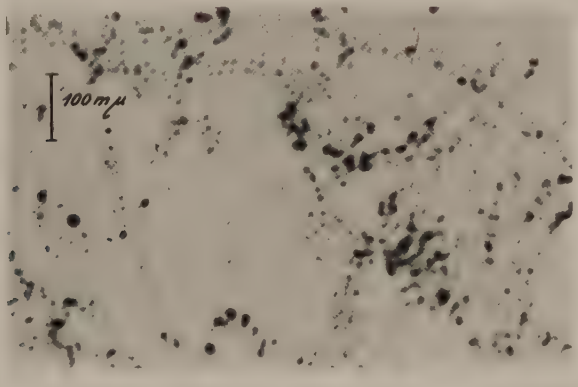
II/1178/39

Fig. 9. Kolloides Gold.
Vergr.: 100000:1, elektronenoptisch: 37000:1.
(Vgl. auch Fig. 15, Kurve 4.)



II/1151/39

Fig. 17. Kolloides Gold, Mischung zweier Goldsole verschiedener Teilchengröße.
Vergr.: 100000:1, elektronenoptisch: 36000:1.
(Vgl. auch Fig. 16.)



III/280/39

Fig. 18. Kolloides Gold Imhausen.
Vergr.: 100000:1, elektronenoptisch: 18000:1.
Die Teilchengröße ist vom Hersteller mit 3 mμ angegeben.

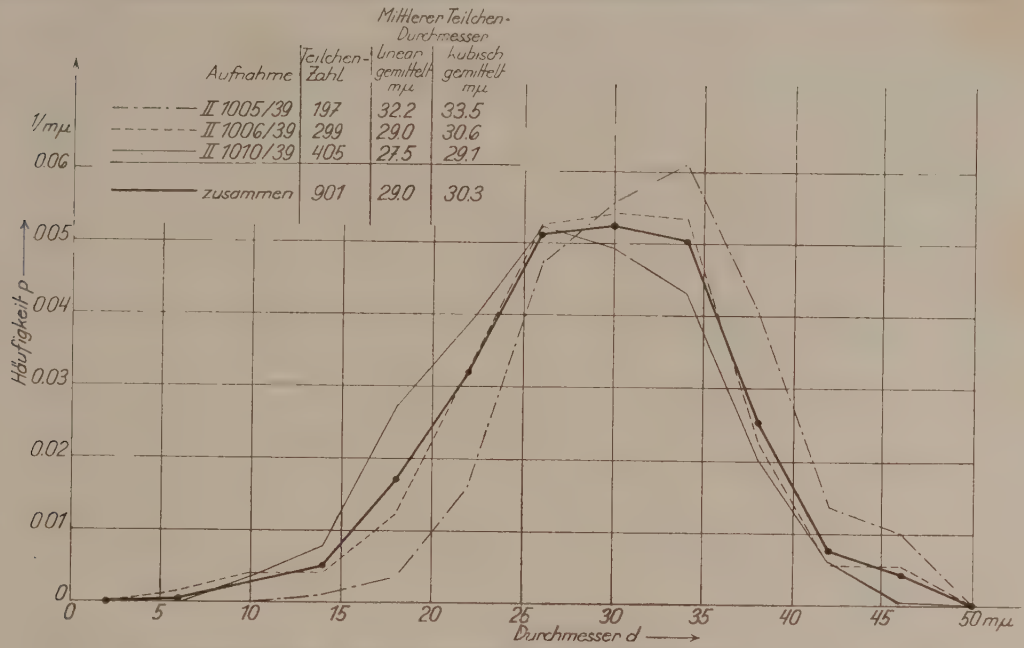

Mittlerer Teilchen-Durchmesser
Aufnahme | Teilchen-Zahl | linear gemittelt mμ | kubisch gemittelt mμ
II 1005/39 | 197 | 32.2 | 33.5
II 1006/39 | 299 | 29.0 | 30.6
II 1010/39 | 405 | 27.5 | 29.1
zusammen | 901 | 29.0 | 30.3
1/mμ
Häufigkeit p
Durchmesser d
mμ

Fig. 10. Häufigkeitsverteilung des Durchmessers kolloider Goldteilchen (Imhausen, vgl. Fig. 6). Vergleich verschiedener übermikroskopischer Aufnahmen des gleichen Präparats.

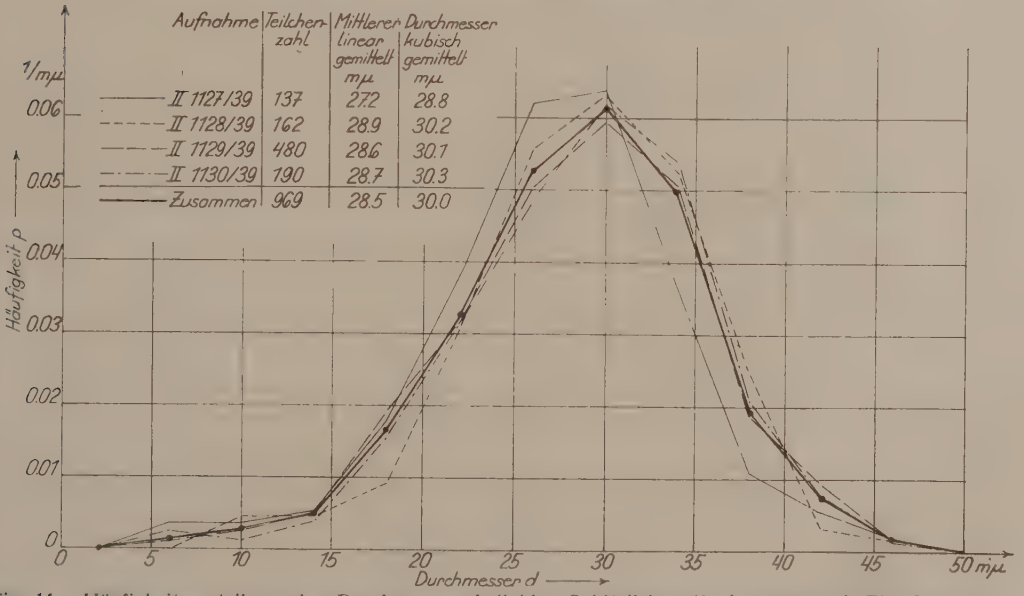

Aufnahme | Teilchenzahl | Mittlerer Durchmesser linear gemittelt mμ | kubisch gemittelt mμ
II 1127/39 | 137 | 27.2 | 28.8
II 1128/39 | 162 | 28.9 | 30.2
II 1129/39 | 480 | 28.6 | 30.1
II 1130/39 | 190 | 28.7 | 30.3
Zusammen | 969 | 28.5 | 30.0
1/mμ
Häufigkeit p
Durchmesser d
mμ

Fig. 11. Häufigkeitsverteilung des Durchmessers kolloider Goldteilchen (Imhausen, vgl. Fig. 6). Vergleich verschiedener übermikroskopischer Aufnahmen des gleichen Präparates. Die Fig. 10 und 11 zusammen liefern einen Vergleich verschiedener Präparate des gleichen Goldes.

hinter dem Komma angegeben. Damit soll natürlich nicht gesagt werden, daß mit dem Übermikroskop der mittlere Durchmesser eines Kolloids auf $^1/_{100}$ mμ genau angegeben werden kann, sondern nur dem Umstand Rechnung getragen werden, daß mit größerer Teilchenzahl die relative Genauigkeit zunimmt.

läßt sich die zugehörige Gauß'sche Verteilungskurve zeichnen, und wir sehen, daß sich die gemessene Kurve dieser Normalverteilung recht befriedigend anschmiegt.

Aus der gemessenen Kurve für den Durchmesser der Kolloidteilchen läßt sich nun die Verteilung der Häufigkeit der Oberflächen errechnen. Dazu nehmen wir näherungsweise an, daß die Teilchen Kugelgestalt hätten, und berücksichtigen, daß die Klassen in der Oberflächenhäufigkeitsverteilung nicht mehr gleich groß sind, sondern nach den größeren Oberflächen zu wegen der vorgenommenen Quadrierung größer geworden sind. Wir müssen daher jeden Häufigkeitswert durch die zugehörige Klassengröße dividieren, die wir zu diesem Zweck bestimmen müssen. Fig. 13 zeigt als Ergebnis, daß das Maximum, wie zu erwarten, weiter nach links verschoben ist. Die Häufigkeitskurve für die Oberfläche schmiegt sich jedoch beträchtlich schlechter einer Gauß-Kurve an als die Häufigkeitskurve für die Durchmesser.

Nach dem entsprechenden Verfahren können wir auch die Häufigkeitsverteilung für die Teilchengewichte unter der gleichen Annahme der Kugelgestalt ermitteln. Diese Verteilung ist in

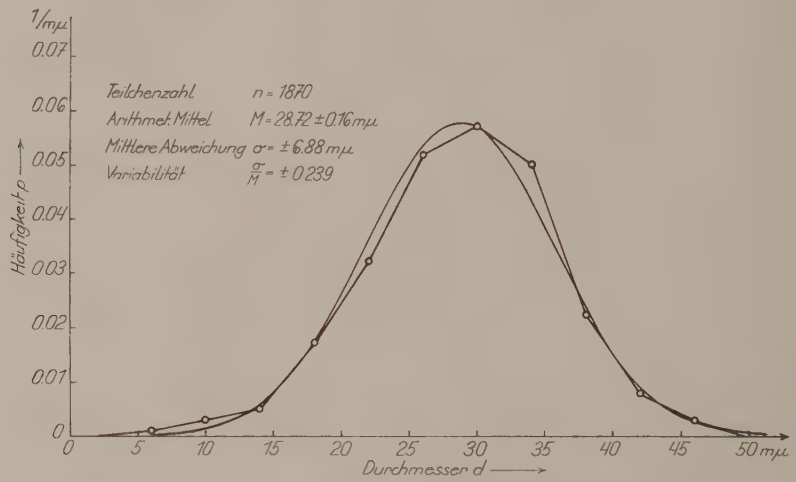


Fig. 12. Häufigkeitsverteilung des Durchmessers kolloider Goldteilchen (Imhausen, vgl. auch Fig. 6). Vergleich mit der Gauß-Kurve (die gemessene Kurve faßt die Werte der Fig. 10 und 11 zusammen).

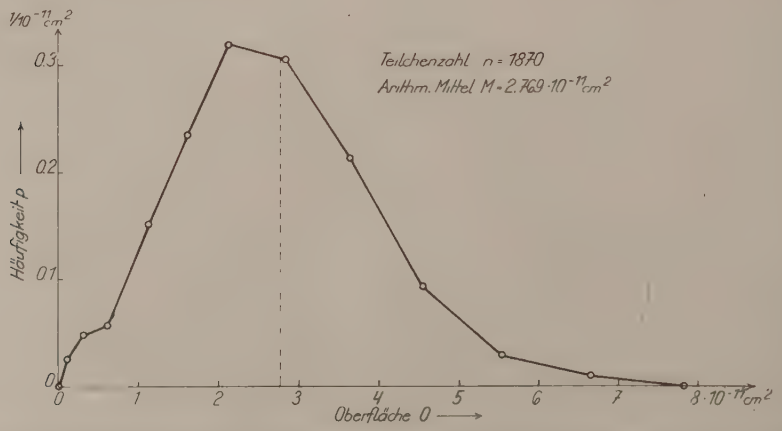


Fig. 13. Häufigkeitsverteilung der Oberfläche kolloider Goldteilchen (Imhausen, vgl. auch Fig. 6).

Fig. 14 aufgezeichnet; bei ihr ist das Maximum erwartungsgemäß noch weiter nach links verschoben. Diese Kurve schließt sich noch schlechter einer Gauß-Verteilung an.

Auf eine Auswertung der verschiedenen Verteilungskurven soll in dieser Arbeit verzichtet werden, weil wir auf die kolloidchemischen Probleme nicht eingehen möchten.

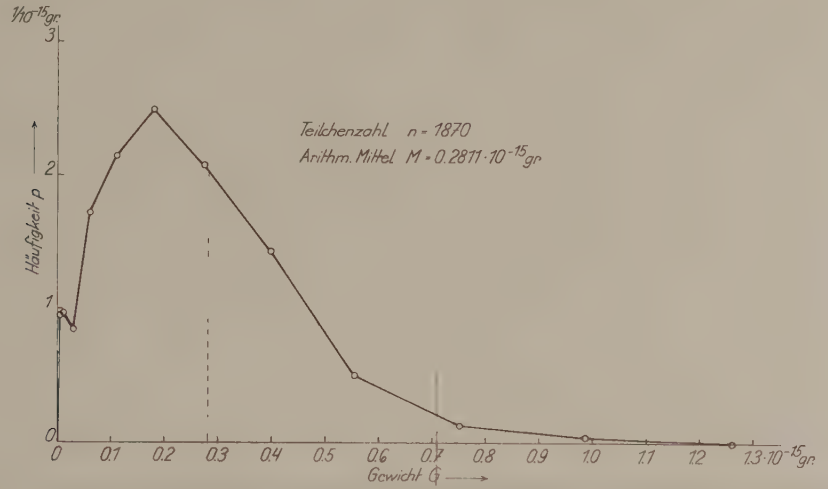
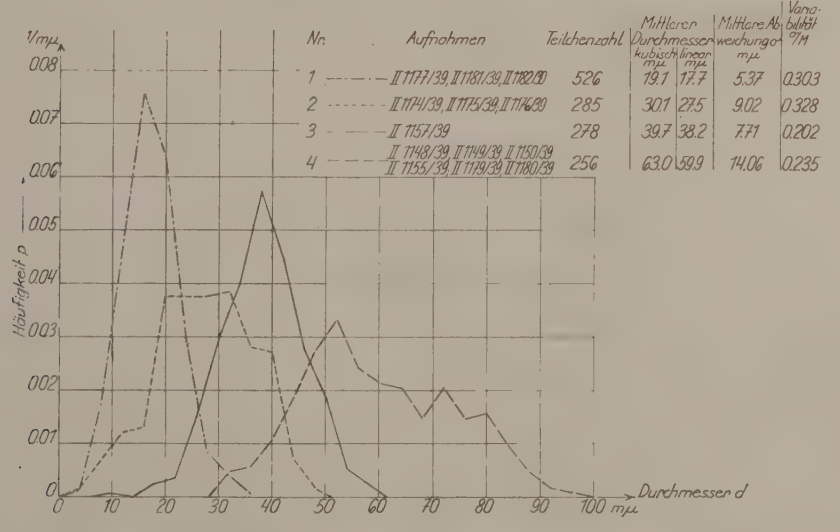


Fig. 14. Häufigkeitsverteilung des Gewichtes kolloider Goldteilchen (Imhausen, vgl. auch Fig. 6).

d) Der Vergleich verschiedener Sorten kolloiden Goldes.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren haben wir weiterhin vier ähnlich hergestellte, jedoch ihrer Größe nach verschiedene Goldkolloide untersucht. Das Ergebnis ist in Fig. 15 dargestellt; Fig. 9 zeigte bereits die übermikroskopische Aufnahme des größten dieser Systeme. Die beigegebene Tabelle enthält die notwendigen Einzelheiten. Es zeigt sich, daß die vom Hersteller angegebene Reihenfolge der Teilchengröße



Nr.	Aufnahmen	Teilchenzahl	Mittleren Durchmesser kubisch mμ	Mittleren Durchmesser linear mμ	Mittlere Abweichung σ mμ	Variabilität σ/M
1	II 1177/39, II 1181/39, II 1182/39	526	19.1	17.7	5.37	0.303
2	II 1174/39, II 1175/39, II 1176/39	285	30.1	27.5	9.02	0.328
3	II 1157/39	278	39.7	38.2	7.71	0.202
4	II 1148/39, II 1149/39, II 1150/39, II 1155/39, II 1179/39, II 1180/39	256	63.0	59.9	14.06	0.235

Fig. 15 Häufigkeitsverteilung des Durchmessers von vier verschiedenen kolloiden Golden (vgl. zu Nr. 4 auch Fig. 9).

stimmt. Jedoch ergibt sich aus den übermikroskopischen Untersuchungen der mittlere Teilchendurchmesser bei den kleineren Goldsorten zwei- bis dreimal größer als vom Hersteller angegeben, während er bei den größeren Goldsorten befriedigend übereinstimmt. Wir vermögen nicht zu entscheiden, ob hier eine tatsächliche Meßdifferenz vorliegt, oder ob die untersuchten Goldkolloide, die schon etwa $1^1/_2$ Jahre alt und leicht ins violette umgeschlagen waren, teilweise aggregiert sind. In diesem Fall müßte es sich jedoch nicht um größere Haufenbildung, sondern um eine sehr dichte Zusammenlagerung jeweils einzelner weniger Teilchen handeln, die im übermikroskopischen Bild nicht mehr erkennbar ist. Es steht jetzt nichts mehr im Wege, in speziellen Untersuchungen an den gleichen kolloiden Systemen die übermikroskopische Größenbestimmung mit den anderen Größenbestimmungsverfahren der Kolloidchemie unmittelbar zu vergleichen.

Die beste Einheitlichkeit der Teilchengröße $\left(\text{Variabilität } \frac{\sigma}{M}\right)$ weist das Gold 3 auf. Einen Gang der Variabilität mit der Teilchengröße möchten wir nicht als gesichert ansehen. Im ganzen ist die Variabilität bei den von uns untersuchten Goldsolen (Fig. 12, 15, 16) verhältnismäßig gleichartig. Sie schwankt nur zwischen $\pm 0{,}20$ und $\pm 0{,}33$. Die drei kleineren Goldsorten in Fig. 15 scheinen eine sich der Gauß-Kurve recht gut anpassende Größenverteilung zu besitzen, während es bei dem größten Gold naheliegt, zu glauben, daß durch irgendeine Unregelmäßigkeit in der Herstellung die Größenverteilung von der Gauß'schen merklich abweicht. Immerhin möchte man auch hier aber noch nicht annehmen, daß dieses Gold eine Mischung aus zwei verschiedenen Goldsorten darstellt.

Diese Vermutung drängt sich jedoch auf bei einem weiteren Kolloid, dessen Größenverteilung wir in Fig. 16 wiedergeben, während Fig. 17 eine übermikroskopische Aufnahme zeigt. Hier ergibt sich ein eindeutiges Maximum der Häufigkeit bei etwa 16 mμ, während ein zweites bei etwa 40 mμ zu liegen scheint. Wir haben nach dem Augenmaß versucht, zwei Größenverteilungen einzuzeichnen, die man vermuten könnte, wenn man annimmt, daß dieses Gold eine Mischung zweier Sorten darstellt. Für die kleinere Sorte ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von 17,1 mμ, für die größere von 41,8 mμ. Eine Rückfrage bei der Stelle, die uns dieses Gold für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt hatte, ergab, daß tatsächlich zwei Goldsorten gemischt worden waren.

Fig. 18 endlich gibt die übermikroskopische Aufnahme eines kolloiden Goldes der Firma Imhausen wieder, dessen mittlerer Durchmesser 3 mμ betragen soll. Die Aufnahme weist ein Auflösungsvermgöen von etwa 8 mμ auf. Hier ist es nicht mehr möglich, die Häufigkeitsverteilung der Größe durch unmittelbare Ausmessung zu bestimmen. Da aber die einzelnen Teilchen wegen der Verschiedenheit ihrer Größe durchaus merkbar verschiedene Bilder ergeben, könnte man daran denken, die Lichtdurchlässigkeit des Bildes der Teilchen auf der Platte mittels einer Photozelle zu bestimmen und diesen Wert als Maß für die Teilchengröße zu verwenden. Eine nach diesem Verfahren bestimmte Häufigkeitskurve hätte dann einen relativen Wert und müßte für absolute Messungen durch Vergleichsuntersuchungen geeicht werden. — Nicht unerwähnt möge bleiben, daß in den kleinsten der in Fig. 18 noch sichtbaren Goldteilchen jede Kristallkante nur noch von etwa 10 bis 15 Goldatomen gebildet wird.

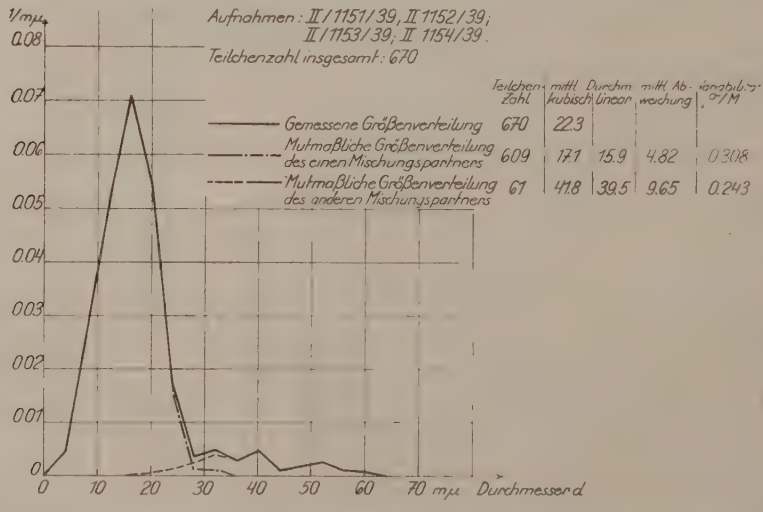

Aufnahmen: II/1151/39, II/1152/39; II/1153/39; II/1154/39.
Teilchenzahl insgesamt: 670
Teilchenzahl | mittl. Durchm. kubisch | mittl. Durchm. linear | mittl. Abweichung | Variabilität σ/M
Gemessene Größenverteilung 670 22.3
Mutmaßliche Größenverteilung des einen Mischungspartners 609 17.1 15.9 4.82 0.308
Mutmaßliche Größenverteilung des anderen Mischungspartners 61 41.8 39.5 9.65 0.243
v/mμ
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
0 10 20 30 40 50 60 70 mμ Durchmesser d

Fig. 16. Häufigkeitsverteilung des Durchmessers eines aus zwei Partnern verschiedener Größe gemischten kolloiden Goldes (vgl. auch Fig. 17).

Zusammenfassung.

1. Es wird dargelegt, daß bei der übermikroskopischen Abbildung scharfkantiger Körper infolge der Fehler der Abbildung die Ecken im Bild abgerundet erscheinen. Die Abrundung entspricht annähernd einem Kreis, der die geraden Kanten an Punkten tangiert, die vom Eckpunkt den Abstand des Auflösungsvermögens haben.

2. Wenn man als Bedingung der Formerkennbarkeit eines Körpers annimmt, daß der geradlinig abgebildete Teil der Kante ebenso lang sein muß, wie die Sehne des Abrundungsbogens, so ergibt sich, daß Sechsecke beispielsweise noch erkennbar sind, wenn das Verhältnis von Durchmesser zu Auflösungsvermögen etwa 7 ist, während dieses Verhältnis für ein Zwölfeck etwa 15 beträgt. Je weniger charakteristisch also die Form eines Teilchens ist, um so größer muß es sein, wenn seine Form noch erkannt werden soll.

3. In Bildern von kolloidem Golde erkennt man Teilchen, die die Form von regelmäßigen Dreiecken, Sechsecken, Rhomben und Quadraten haben. Auch Achtecke werden gelegentlich gefunden. Hieraus wird geschlossen, daß die Grundform der untersuchten Teilchen das Oktaeder ist; an den Ecken können die Flächen des Würfels auftreten. Der Würfel scheint nicht die Grundform zu sein, weil in diesem Falle viel häufiger als tatsächlich beobachtet Quadrate gefunden werden müßten.

4. Aus übermikroskopischen Bildern wird durch Ausmessen die Größenverteilung verschiedener Goldsole bestimmt. Es zeigt sich, daß schon bei Ausmessung von 100 oder 200 Teilchen der grundsätzliche Verlauf der Verteilungskurve bestimmt werden kann, der weitgehend dem sich bei Auszählung von 2000 Teilchen ergebenden Verlauf entspricht. Hieraus kann geschlossen werden, daß bei der Herstellung des übermikroskopischen Präparats keine von Fall zu Fall variable Bevorzugung einzelner Größenklassen der Teilchen eintritt.

5. Die Größenverteilung des Durchmessers der Goldteilchen entspricht sehr vollständig der Gauß-Verteilung. Aus dieser gemessenen Verteilung kann die Häufigkeitsfunktion für die Oberfläche und für das Gewicht berechnet werden. Diese entsprechen weit weniger gut der Gauß-Verteilung.

6. Bei den größeren der untersuchten Goldsole stimmte der Mittelwert des Durchmessers gut mit dem mittels Auszählung im Ultramikroskop bestimmten Wert überein. Bei den kleineren Goldsolen ergab die übermikroskopische Untersuchung einen um zwei- bis dreimal höheren Wert. Diese Diskrepanz konnte noch nicht geklärt werden.

7. Die Variabilität (mittlere Abweichung durch arithmetisches Mittel) wurde bei fünf untersuchten Goldsolen als verhältnismäßig wenig schwankend ermittelt; es wurden Werte zwischen $\pm$ 20 Proz. und $\pm$ 33 Proz. gefunden.

8. Aus der Größenverteilungskurve konnte festgestellt werden, daß eines der untersuchten Goldsole aus zwei Anteilen verschiedener Größe gemischt dar.

* * *

Herrn Prof. Dr. J. Ruska danken wir für eine wertvolle Diskussion. Herr Prof. Dr. P. A. Thiessen stellte dankenswerterweise einige Goldsole zur Verfügung und gab uns dabei einige wesentliche Hinweise. Weiterhin danken wir Herrn Studienassessor Stöckhert für freundliche Hilfe bei der Ausmessung der Goldteilchen.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Theorie der Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte.

Von Harry Svensson (Upsala, Schweden).

(Eingegangen am 16. Dezember 1939)

Die Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte für Ablesung und Messung von Konzentrationsgradienten wurde in ihren Prinzipien von Philpot (1) gefunden, der sie für Sedimentationsbestimmungen in der Ultrazentrifuge verwendete. Sie wurde vom Verfasser dieses Artikels für die besonderen Bedingungen der Elektrophoreseapparatur von Tiselius (2) umgearbeitet und verbessert (3) und hat während des letzten halben Jahres in unserem Elektrophoreselaboratorium gute Dienste geleistet. Das steigende Interesse, welches der Methode zugewendet wird, macht aber eine Darstellung der theoretischen Grundlagen sehr erwünscht. Hier soll ein Versuch dazu gemacht werden.

Optische Aufstellungen.

Fig. 1 zeigt einige von den möglichen optischen Aufstellungen. *ABC* ist das Beleuchtungssystem, über welches später mehr gesagt werden soll.

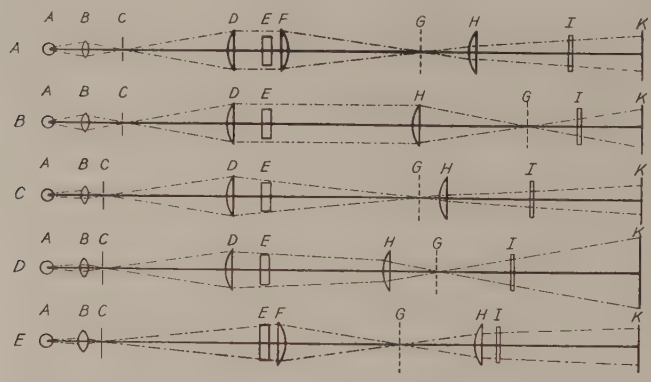


Fig. 1

D ist die Schlierenlinse, *E* die Zelle, *F* eine zweite Schlierenlinse, *G* der schräge Spalt, *H* das Kameraobjektiv, *I* die Zylinderlinse mit lotrechter Achse und *K* die photographische Platte. In *A* und *B* wird in der Zelle paralleles Licht verwendet, und die Spalte stehen in den Fokalebenen der respektiven Linsen. In *C*, *D* und *E* hat man statt dessen konvergentes oder divergentes Licht, die Spalte stehen also nicht in den Fokalebenen. Gemeinsam für alle fünf Systeme ist:

1. Der waagerechte Spalt *C* ist auf dem schrägen Spalt *G* abgebildet.
2. Die Zelle *E* ist auf der photographischen Platte *K* abgebildet, falls man die Zylinderlinse wegläßt.
3. Der schräge Spalt *G* wird durch die Zylinderlinse (eventuell auch durch das Kameraobjektiv) auf die photographische Platte entworfen.

Jede der fünf Aufstellungen hat ihre Vor- und Nachteile, wovon im folgenden die Rede sein wird.

Bezeichnungen.

Die nachstehenden Bezeichnungen werden in diesem Artikel benutzt:

a = Dicke der Zelle parallel mit der Lichtbahn.
b = Abstand AB (Fig. 1).
c = „ BC.
d = „ CD.
e = „ DE.
f = Brennweiten der verschiedenen Linsen.
g = Abstand zwischen Zelle und Konvergenzpunkt des Lichtes (in 1 D).
h = Abstand CE.
i = Flächenintensität des Lichtes.
k = Zuwachs des Brechungsexponenten für die Konzentrationseinheit der zu untersuchenden Substanz.
l = Die Strecke, mit welcher der Ablenkungswinkel multipliziert werden muß, um die Spaltbildsablenkung zu geben.
m = Abstand EF.
n oder $n(x)$ = Brechungsexponent der zu untersuchenden Lösung.
p = Abstand EG.
q = „ EH.
r = „ HK.
s = „ GK.
t = Zeit.
u = Ein Winkel.
v = Die Lichtgeschwindigkeit (v_0 dieselbe im Vakuum).
x = Höhenkoordinate in der Zelle.
y = Spaltbildsablenkung bei G.
z = Waagerechte Koordinate in der Zelle längs der Lichtbahn.
B = Breite der Zelle, senkrecht zur Lichtbahn.
C = Konzentration der zu untersuchenden Substanz.
D = Diffusionskonstante.
E = Empfindlichkeit.
F = Vergrößerungsfaktor zwischen schrägem Spalt und photographischer Platte (Horizontalvergrößerung).
G = Vergrößerungsfaktor zwischen Zelle und photographischer Platte (Vertikalvergrößerung).
H = Vergrößerungsfaktor zwischen waagerechtem und schrägem Spalt (Spaltvergrößerung).
I = Lichtmenge.
K = Genauigkeit.
L = Vertikaldimension der Zelle.
M = Horizontaldimension der Zelle.
$N(x)$ = Die Integralfunktion von $n(x)$.
P = Absoluter Meßfehler.
Q = Eine Konstante.
S = Eine Konstante.
U = Fläche auf der photographischen Platte zwischen der zu einer gewissen Komponente gehörenden Kurve und der Bodenlinie.
X = Lotrechte Koordinate auf der Platte.
Y = Waagerechte Koordinate auf der Platte.
α = Ablenkungswinkel innerhalb der Zelle.
β = Neigungswinkel eines Strahls innerhalb der Zelle.
γ = Neigungswinkel eines Strahls außerhalb der Zelle.
δ = Ablenkungswinkel außerhalb der Zelle.
ε = Öffnung des schrägen Spaltes.
θ = Winkel des schrägen Spaltes mit der Vertikallinie.
$\varkappa$ = Vertikaldimension des waagerechten Spaltes.
λ = Horizontaldimension des waagerechten Spaltes.
μ = Vertikaldimension des Leuchtkörpers.
ν = Horizontaldimension des Leuchtkörpers.
σ = Relativer Meßfehler.

Die Lichtablenkung in der Zelle.

Die Methode ist genau wie die Toepler'sche Schlierenmethode (4, 5, 2) und die Skalenmethode von Lamm (6, 7) auf die Krümmung der Lichtstrahlen in einem Brechungsindexgradienten basiert. Die Theorie der Lichtablenkung in der

Zelle ist ebenfalls ganz dieselbe wie in diesen Methoden. Der Ablenkungswinkel berechnet sich aus der Gleichung:

$$\delta = a \frac{dn}{dx}, \qquad [1]$$

die jedoch der Voraussetzung unterliegt, daß dn/dx die ganze Strahlenbahn hindurch konstant ist. Das ist aber nicht immer der Fall. Die dadurch auftretenden Fehler sollen später berücksichtigt werden.

Die Spaltbildablenkung.

Der waagerechte Spalt C wird von der Schlierenlinse (eventuell unter Mitwirkung der zweiten Schlierenlinse oder des Kameraobjektivs) auf dem schrägen Spalt abgebildet. Falls keine Gradienten sich in der Zelle befinden, bekommen wir bei G ein Spaltbild, das wir als normal bezeichnen wollen. Licht, das durch einen Gradienten gegangen ist, gibt auch ein Spaltbild, aber dieses fällt nicht mit dem normalen zusammen, es hat eine Ablenkung nach unten erfahren. Die Größe dieser Ablenkung wollen wir jetzt berechnen, die Berechnung muß aber etwas verschieden für die verschiedenen optischen Aufstellungen vorgenommen werden. Die Ablenkung ist jedoch immer dem Ablenkungswinkel proportional, wir können sie also schreiben:

$$y = l\,\delta, \qquad [2]$$

wo l einen Proportionalitätsfaktor, der die Dimension einer Länge hat, bedeutet.

Der einfachste vorkommende Fall ist 1 C, wo keine Linsen zwischen der Zelle und dem schrägen Spalt stehen. l ist dann mit dem Abstand $EG = p$ identisch.

Für die Berechnung in den Aufstellungen 1 B und 1 D studieren wir Fig. 2. Die Strahlen (1) und (2) sind nichtabgelenkte Strahlen vom oberen und unteren Ende der Zelle. Sie werden zu einem normalen Spaltbild O zusammengebrochen. Die Strahlen (3) und (4) sind zwei abgelenkte Strahlen

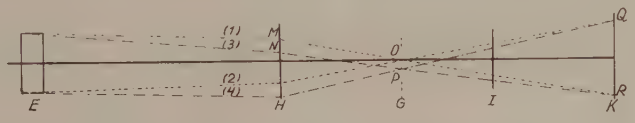


Fig. 2

aus denselben Punkten. Sie werden zu einem abgelenkten Spaltbild P zusammengebrochen, falls sie, wie wir annehmen wollen, denselben Ablenkungswinkel besitzen. Da die Zelle auf der photographischen Platte abgebildet ist, vereinigen sich normale und abgelenkte Strahlen in den Punkten Q und R. Für die Berechnung der Spaltbildsablenkung y studieren wir die gleichförmigen Dreiecke ROP und RMN; dieselben geben:

$$\frac{y}{MN} = \frac{s}{r}.$$

Ferner ergibt sich:

$$MN = q\,[\mathrm{tg}\,(\gamma + \delta) - \mathrm{tg}\,\gamma].$$

Wie später gezeigt werden wird, müssen γ und δ so klein sein, daß man ihre Tangenten durch ihre Bogen ersetzen darf. Man bekommt dann:

$$y = \frac{sq}{r}\,\delta.$$

Mit Hilfe der Linsengleichung:

$$\frac{1}{q} + \frac{1}{r} = \frac{1}{f_H}$$

erhalten wir hieraus:

$$y = \frac{q^2 - p\,(q - f_H)}{f_H}\,\delta.$$

Aus dieser Gleichung können wir die Strecke l für Aufstellung 1 B berechnen. Lassen wir nämlich p gegen $q + f_H$ gehen, so bekommen wir:

$$y = f_H\,\delta,$$

also eine Spaltbildsablenkung, die von q unabhängig ist. Lassen wir anderseits $p = q$ werden, so wird $y = q\delta$, ein Grenzwert, der mit dem Resultat in Aufstellung 1 C übereinstimmt.

Die Spaltbildsablenkung in 1 A und E wird aus Fig. 3 abgeleitet. So weit wie möglich sind die Bezeichnungen in dieser Figur dieselben wie in Fig. 2. Hier wird aber die Zelle durch die Linse F virtuell abgebildet, und der Abstand des virtuellen Bildes von der Linse ist:

$$m' = \frac{m f_F}{f_F - m},$$

und gleichförmige Dreiecke geben wie vorher:

$$y = p - \frac{m}{f_F}\,(p - m).$$

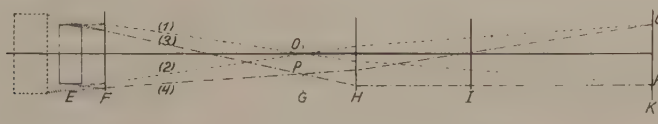


Fig. 3

Für $p - m = f_F$ ergibt sich:

$$y = f_F \delta,$$

was für Aufstellung 1 A gilt und mit dem Resultat für Aufstellung 1 B in guter Übereinstimmung steht.

Zusammengefaßt ergeben sich also die folgenden Werte von l:

Aufstellung 1 A: $l = f_F$
Aufstellung 1 B: $l = f_H$
Aufstellung 1 C: $l = p$
Aufstellung 1 D: $l = \frac{s q}{r}$ [3]
Aufstellung 1 E: $l = p - \frac{m}{f_F}(p - m)$.

Die Spaltvergrößerung.

Die Größe H wird in dieser Theorie eine große Rolle spielen. Sie muß also für alle vorkommenden Aufstellungen berechnet werden. Die Berechnung bietet keine großen Schwierigkeiten, sondern kann leicht mit Hilfe der elementaren geometrischen Optik ausgeführt werden. Um Raum zu ersparen, wird aber die Berechnung hier nicht ausgeführt, sondern nur die Resultate gegeben.

Aufstellung 1 A: $H = \frac{f_F}{f_D}$
Aufstellung 1 B: $H = \frac{f_H}{f_D}$
Aufstellung 1 C: $H = \frac{p + e}{d}$ [4]
Aufstellung 1 D: $H = \frac{f_D (f_H - p + q)}{f_H (d - f_D)}$
Aufstellung 1 E: $H = \frac{p - m}{h + m}$.

Die Entstehung der Kurve auf der photographischen Platte.

Für das Verständnis des Folgenden muß daran erinnert werden, daß die Zelle auf der Platte abgebildet wird, falls die Zylinderlinse nicht da ist. Wird die letztere eingesetzt, so bedeutet das, daß jeder Punkt der Zelle als eine scharfe, waagerechte Linie abgebildet wird; horizontale Linien bleiben also scharf abgebildet. Anderseits bildet die Zylinderlinse den schrägen Spalt ab, aber hier wird das Resultat das entgegengesetzte: ein leuchtender Punkt im Spalt wird als eine scharfe lotrechte Linie abgebildet.

Fig. 4 zeigt den schrägen Spalt, von der Vorderseite gesehen. LL ist die Spaltöffnung, A das normale Spaltbild, B ein abgelenktes Spaltbild. Zu Beginn machen wir die Annahme, daß sowohl Spaltöffnung wie Spaltbilder unendlich schmal sind. Wir betrachten nun einen gewissen Punkt in der Zelle mit der Koordinate x_1 und dem

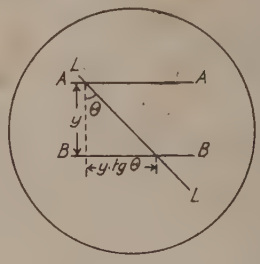


Fig. 4

Brechungsindexgradienten $n'(x_1)$. Das von diesem Punkt ausgehende Licht gibt ein abgelenktes Spaltbild, und die Größe der Ablenkung ist:

$$y_1 = l\, a\, n'(x_1). \qquad [5]$$

Der Schnittpunkt zwischen Spaltbild und Spaltöffnung erleidet hierbei eine Verschiebung, deren waagerechte Komponente $y_1 \operatorname{tg} \theta$ ist.

Die Koordinaten auf der photographischen Platte hängen mit x und y folgendermaßen zusammen:

$$X = G x; \quad Y = F y \operatorname{tg} \theta. \qquad [6]$$

Das Licht des Schnittpunktes zwischen Spaltbild und Spaltöffnung kommt nun aus einem einzigen Punkt (mit dem Vorbehalt, daß auch andere Punkte denselben Gradienten haben können) x_1 in der Zelle, kann also nur an einer waagerechten Linie mit der Koordinate X_1 auf die Platte gelangen; kommt aber auch aus einem einzigen Punkt im schrägen Spalt, kann also nur an einer lotrechten Linie mit der Koordinate Y_1 auf die Platte gelangen. Daraus folgt, daß der Schnittpunkt als ein einziger Punkt mit den Koordinaten $X_1 = G x_1$ und $Y_1 = F y_1 \operatorname{tg} \theta$ abgebildet wird. Mit Hilfe der Gleichung [5] können wir so die Gleichung der Kurve auf der Platte aufstellen:

$$Y = F l a \operatorname{tg} \theta \frac{dn}{dx}. \qquad [7]$$

Die Konzentrationsberechnung.

Gleichung [7] kann auch geschrieben werden:

$$dn = \frac{Y\, dX}{FG\, l a \operatorname{tg} \theta}.$$

Integrieren wir zwischen den Grenzen X_1 und X_2, so bekommen wir den Zuwachs des Brechungsindex zwischen den Punkten x_1 und x_2 der Zelle:

$$n = \frac{1}{FG\, l a \operatorname{tg} \theta} \int_{X_1}^{X_2} Y\, dX.$$

Wir wollen auch eine lineare Relation zwischen Brechungsindex und Konzentration der zu untersuchenden Substanz annehmen:

$$\Delta n = k \cdot \Delta C, \qquad [8]$$

und bekommen dann:

$$C = \frac{U}{FGlak\,\mathrm{tg}\,\theta}, \qquad [9]$$

da das bestimmte Integral $= U$ ist.

Experimentelle Bestimmung von l.

In [9] sind alle Größen mit Ausnahme von l direkt mit guter Genauigkeit meßbar. In den Aufstellungen, wo sich eine Linse zwischen Zelle und schrägem Spalt befindet, ist es aber unmöglich, ohne Kenntnis der Hauptebenen der Linse l durch direkte Messungen zu bestimmen. Hier werden daher zwei Methoden für experimentelle Bestimmung von l gegeben.

Nach der ersten Methode mißt man in der gewöhnlichen Weise die Fläche eines Gradienten mit genau bekannter Konzentration. l kann dann aus [9] berechnet werden.

Nach der zweiten Methode setzt man an den Platz der Zelle eine Linse mit langer, genau bekannter Brennweite in Wasser f_E. Sie gibt auf der Platte eine gerade Linie, die mit der Bodenlinie einen Winkel u einschließt. Die Strecke l berechnet sich aus der Gleichung:

$$l = \frac{G f_E \,\mathrm{tg}\, u}{F\,\mathrm{tg}\,\theta}. \qquad [10]$$

Die Empfindlichkeit.

Unter der Empfindlichkeit der Aufstellung wollen wir die Kurvenhöhe verstehen, die mit dem Einheitsgradienten für $\theta = 45^0$ erhalten wird. Sie ist also:

$$E = Fla. \qquad [11]$$

Sie ist aber nicht gleichbedeutend mit der Genauigkeit, denn es muß auch die Unschärfe der Kurve berücksichtigt werden, die für gewöhnlich mit der Empfindlichkeit wächst.

Die Unschärfe der Kurve.

In der Theorie der Entstehung der Kurve wurde angenommen, daß Spaltbilder und Spaltöffnung unendlich dünn seien. Das ist natürlich nicht der Fall, was Unschärfe in der Kurve mit sich bringt.

Die Wirkung der endlichen Dimensionen der Spaltöffnung und Spaltbilder kann aus Fig. 5 ersehen werden. Anstatt eines Schnittpunktes erhält man ein „Schnittparallelogramm" $ABCD$, dessen ganze Fläche Licht für die Kurve liefert. Daraus folgert erstens, daß die Breite der Kurve, waagerecht gemessen,

$$\frac{F\varepsilon}{\cos\theta}$$

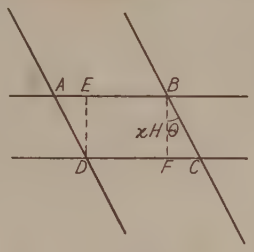


Fig. 5

wird, zweitens, daß die Kurve von einem unscharfen Rand der Breite

$$\varkappa FH\,\mathrm{tg}\,\theta, \qquad [12]$$

wo die Lichtstärke ständig von ihrem vollen Wert bis zu 0 sinkt, umgeben ist. Um einen mathematischen Ausdruck für den relativen Fehler bei der Messung der Kurve aufstellen zu können, machen wir die Annahme, daß der Fehler bei Messung einer ganz scharfen Kurve P, und daß der zusätzliche Fehler bei Messung einer unscharfen Kurve dem Ausdruck [12] proportional ist. Den relativen Fehler können wir dann schreiben:

$$\sigma = \frac{P + QFH\varkappa\,\mathrm{tg}\,\theta}{Fla\,\mathrm{tg}\,\theta\, n'(x)}. \qquad [13]$$

Hieraus wird erstens klar, daß man einen möglichst großen Winkel θ anwenden soll, denn σ wächst ständig nach ∞, wenn θ gegen 0 geht. Für den Maximalwert von θ gilt offenbar, da nur die Breite des hellen Feldes bei K die Kurvenhöhe begrenzt:

$$Fla\,\mathrm{tg}\,\theta\, n'(x) = \lambda FH,$$

und der Fehler kann geschrieben werden:

$$\frac{P}{\lambda FH} + \frac{QH\varkappa}{la\,n'(x)}.$$

Für den Maximalwert von θ ist im allgemeinen das erste Glied im Vergleich mit dem zweiten vernachlässigbar, wenigstens wenn λFH größer als 2 cm ist, was leicht erzielt werden kann.

Die Genauigkeit.

Unter der Genauigkeit der Methode wollen wir den reziproken Wert des relativen Fehlers für den Einheitsgradienten und für $Q = 1$ verstehen:

$$K = \frac{la}{\varkappa H}. \qquad [14]$$

In diesem Ausdruck sind nur l und H von der optischen Aufstellung abhängig. Wir wollen daher die Größe l/H für die verschiedenen Aufstellungen berechnen.

Mit Hilfe der Gleichungen [3] und [4] erhalten wir unmittelbar für

$$\text{Aufstellung 1 A:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{f_D}$$

$$\text{Aufstellung 1 B:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{f_D}$$

$$\text{Aufstellung 1 C:}\quad \frac{H}{l}=\frac{p+e}{d\,p} \qquad [15]$$

$$\text{Aufstellung 1 D:}\quad \frac{H}{l}=\frac{f_D\,(f_H-p+q)\,r}{f_H\,(d-f_D)\,s\,q}$$

$$\text{Aufstellung 1 E:}\quad \frac{H}{l}=\frac{f_F\,(p-m)}{(h+m)\,(p\,f_F-p\,m+m^2)}.$$

Um die fünf Gleichungen aufeinander beziehen zu können, müssen wir gewisse Variable eliminieren. Das wird mit Hilfe der Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{d}+\frac{1}{e+g}=\frac{1}{f_D} && \text{für 1 C}\\ &\frac{1}{q-g}+\frac{1}{p-q}=\frac{1}{f_H}\\ &\frac{1}{q}+\frac{1}{r}=\frac{1}{f_H} && \text{für 1 D}\\ &s=q+r-p\\ &\frac{1}{h+m}+\frac{1}{p-m}=\frac{1}{f_F} && \text{für 1 E}\end{aligned}\right\} \qquad [16]$$

ausgeführt, welche geben:

$$\left.\begin{aligned}&d=\frac{f_D\,(e+g)}{e+g-f_D} && \text{für 1 C}\\ &p=\frac{q^2-g\,f_H-g\,q}{q-g-f_H}\\ &r=\frac{q\,f_H}{q-f_H} && \text{für 1 D}\\ &s=\frac{g\,f_H^2}{(q-f_H)\,(g-q+f_H)}\\ &p=\frac{h\,f_F+h\,m+m^2}{h+m-f_F} && \text{für 1 E.}\end{aligned}\right\} \qquad [17]$$

Die Substitutionen geben für

$$\text{Aufstellung 1 A:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{f_D}$$

$$\text{Aufstellung 1 B:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{f_D}$$

$$\text{Aufstellung 1 C:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{f_D}-\frac{1}{p}\left(1-\frac{e}{f_D}\right) \qquad [18]$$

$$\text{Aufstellung 1 D:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{f_D}-\frac{1}{g}\left(1-\frac{e}{f_D}\right)$$

$$\text{Aufstellung 1 E:}\quad \frac{H}{l}=\frac{1}{h}.$$

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Ausdrücke für C und D dieselbe Form haben, und daß p und g einander äquivalent sind. Da e immer viel kleiner als f_D ist, folgt, daß der Meßfehler mit p und g wächst und am größten wird für $p=g=\infty$, d. h. für paralleles Licht. Was E betrifft, ist der Fehler hier von f_D ganz unabhängig.

Die Lichtausbeute.

Bei der Methode der gekreuzten Spalte ist die Lichtintensität ein sehr wichtiges Problem. Es schien daher vorteilhaft, eine Untersuchung anzustellen, um beurteilen zu können, welche Faktoren die Lichtintensität beeinflussen.

Das Beleuchtungssystem ABC kann in zwei wesentlich verschiedenen Weisen angeordnet werden, die wir hier „Methode I" und „Methode II" nennen wollen. Methode I ist die in den verschiedensten optischen Aufstellungen allgemein verwendete, Methode II hat der Verfasser nur in der Publikation (1) von Philpot gefunden.

Methode I.

Die Aufstellung in dieser Methode zeigt Fig. 6, wo die obere Zeichnung das System von der Seite, die untere von oben gesehen vorstellt. A ist der Leuchtkörper in der Lampe, B eine Kondensorlinse, die ein Bild von A auf den waagerechten Spalt C wirft.

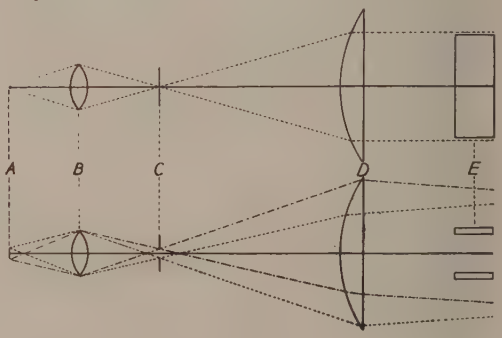


Fig. 6

Die Vergrößerung der Kondensorlinse ist c/b. Da der ganze Spalt beleuchtet sein muß, erhalten wir zwei Bedingungen, die vom Leuchtkörper erfüllt sein müssen:

$$\mu > \varkappa\frac{b}{c}; \quad \nu > \lambda\frac{b}{c}. \qquad [19]$$

Zufolge der großen Horizontaldimension des Spaltes werden die Beleuchtungsverhältnisse rechts von C etwas kompliziert. Wir wollen aber annehmen, daß die Vertikaldimension des Spaltes gegen R_B vernachlässigbar ist (was den wirklichen Verhältnissen entspricht) und können uns dann die Sachlage folgendermaßen klar machen.

Man denke sich den Spalt in eine Anzahl von quadratischen Elementarspalten mit den Flächen $\varkappa^2$ aufgeteilt. Jeder dieser Elementarspalte kann als punktförmig angesehen werden und gibt also bei der Zelle einen hellen Kreis. Die Kreise

aus den verschiedenen Elementarspalten lagern sich übereinander, aber sie sind alle sukzessiv gegeneinander verschoben, wie es Fig. 7 zeigt.

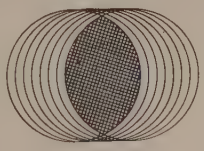


Fig. 7

Falls der Spalt nicht zu lang oder die Kondensorlinse nicht zu klein ist, haben die zwei äußersten Kreise eine gemeinsame Fläche, innerhalb welcher maximale und konstante Lichtintensität herrscht. Geht man aus dieser Fläche bis zum Rande des Lichtfeldes, so sinkt die Intensität ständig gegen 0 ab.

Da die Länge des Spaltes λ ist, fällt der Mittelpunkt des äußersten Kreises bei D auf den Abstand

$$\frac{\lambda (c+d)}{2c}$$

von der optischen Achse, und der Halbmesser des Kreises wird:

$$\frac{R_B d}{c}.$$

Die Breite des Feldes maximaler Intensität wird also bei D:

$$\frac{2 R_B d}{c} - \frac{\lambda (c+d)}{c}.$$

Die entsprechende Größe bei der Zelle ist:

$$\frac{2 R_B d - \lambda (c+d)}{c} \cdot \frac{g}{e+g} + \frac{\lambda e}{d}; \quad \frac{2 R_B h - \lambda (c+h)}{c}.$$

Hier gilt der linke Ausdruck für die Aufstellungen 1 A, B, C und D, der rechte für Aufstellung 1 E. Die Halbmesser der Kreise werden:

$$\frac{R_B d g}{c (e+g)}; \quad \frac{R_B h}{c}. \qquad [20]$$

Bei E soll ein Rechteck mit den Seiten L und M mit Licht gleichmäßiger Intensität beleuchtet werden, d. h. das Rechteck LM muß dem schattierten Feld der Fig. 7 eingeschrieben werden können. Das führt zu der Forderung:

$$\sqrt{\left(\frac{2 R_B d g}{c (e+g)}\right)^2 - L^2} > M + \frac{g (c+d)}{c (e+g)} - \frac{2 \lambda e}{d} \qquad [21]$$

für die vier ersten Aufstellungen und zu

$$\sqrt{\left(\frac{2 R_B h}{c}\right)^2 - L^2} > M + \frac{\lambda (c+h)}{c} \qquad [22]$$

für die letzte Aufstellung. Diese Bedingungen können durch die Wahl einer hinreichend großen Kondensorlinse erfüllt werden.

Wir setzen dies voraus und können dann die Lichtintensität bei E berechnen. Die Berechnung wird für alle vorkommenden Aufstellungen parallel ausgeführt. Falls es nicht möglich ist, allgemeingültige Gleichungen aufzustellen, so gelten wie vorher die linken für die vier ersten, die rechte für die letzte Aufstellung.

Der Einfachheit halber nehmen wir auch an, daß die Lampe ihre Intensität gleichmäßig im Raum verteilt. Die Lichtmenge, die die Kondensorlinse passiert, wird dann:

$$I_B = \frac{R_B^2 I}{4 b^2},$$

und da diese Lichtmenge zu einem Bild des Leuchtkörpers zusammengebrochen wird, bekommen wir bei dem Spalt C die Flächenintensität:

$$i_C = \frac{R_B^2 I}{4 \mu \nu c^2}.$$

Ein quadratischer Elementarspalt mit der Seite $\varkappa$ läßt die Lichtmenge

$$\frac{R_B^2 I \varkappa^2}{4 \pi \nu c^2}$$

hindurch. Bei D verteilt sich diese Lichtmenge über einen Kreis mit dem Halbmesser [20], und die Lichtintensität des Kreises wird also:

$$\frac{(e+g)^2 \varkappa^2 I}{4 \pi \mu \nu d^2 g^2}; \quad \frac{\varkappa^2 I}{4 \pi \mu \nu h^2}.$$

Der Spalt besteht aus $\lambda/\varkappa$ Elementarspalten. Die totale Lichtintensität im Felde maximaler Lichtstärke wird also:

$$i_E = \frac{(e+g)^2 \varkappa \lambda I}{4 \pi \mu \nu d^2 g^2}; \quad i_E = \frac{\varkappa \lambda I}{4 \pi \mu \nu h^2}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen [17] und [18] erhalten wir aber

$$\frac{e+g}{d g} = \frac{H}{l}; \quad \frac{1}{h} = \frac{H}{l},$$

was in i_E eingeführt liefert (gemeinsam für alle Aufstellungen):

$$i_E = \frac{\varkappa \lambda I H^2}{4 \pi \mu \nu l^2}. \qquad [23]$$

Die Lichtmenge, die durch ein Element $B\,dx$ der Zelle geht, ist:

$$I_E = \frac{\varkappa \lambda I H^2 B\,dx}{4 \pi \mu \nu l^2}.$$

Sie wird auf einem Spaltbild von der Fläche $\varkappa \lambda H^2$ vereinigt, die Flächenintensität des Spaltbildes wird demnach:

$$i_G = \frac{I B\,dx}{4 \pi \mu \nu l^2}.$$

Wir wollen jetzt vom unscharfen Rand der Kurve absehen, also nur das Rechteck $EBFD$ in Fig. 5

in Betracht ziehen. Dieses Feld besitzt die Fläche:

$$\varkappa H \left(\frac{\varepsilon}{\cos\theta} - \varkappa H \operatorname{tg}\theta\right), \qquad [24]$$

läßt also die Lichtmenge

$$\frac{I B\, d x \varkappa H}{4\pi\mu\nu l^2}\left(\frac{\varepsilon}{\cos\theta} - \varkappa H \operatorname{tg}\theta\right)$$

hindurch. Diese wird auf der photographischen Platte über die Fläche:

$$F G\, d x \left(\frac{\varepsilon}{\cos\theta} - \varkappa H \operatorname{tg}\theta\right)$$

verteilt, und die Flächenintensität der Kurve wird:

$$i_K = \frac{I B \varkappa H}{4\pi\mu\nu F G l^2}.$$

$I/\mu\nu$ ist aber nichts anderes als die Flächenintensität des Leuchtkörpers; wir bekommen also endlich:

$$i_K = \frac{B H \varkappa}{4\pi F G l^2} i_A. \qquad [25]$$

Methode II.

Die Anordnung des Beleuchtungssystems in dieser Methode wird von Fig. 8 gezeigt. Die

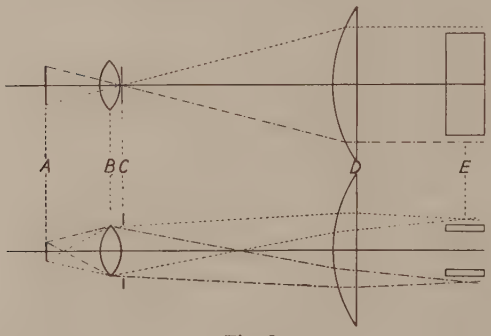


Fig. 8

Kondensorlinse wirft hier ein stark vergrößertes Bild auf die Zelle, und der Spalt C steht möglichst nahe der Kondensorlinse. Man hat also hier nicht so viele Variierungsmöglichkeiten wie in Methode I, da für eine bestimmte Kondensorlinse die Stellung der Lampe schon festgelegt ist. Die Strecke b kann demnach unmittelbar in f_B, f_D und e ausgedrückt werden. Die Berechnung gibt:

$$b = \frac{d f_B (f_D - e) + e f_B f_D}{(d - f_B)(f_D - e) + e f_D}; \quad b = \frac{h f_B}{h - f_B}. \qquad [26]$$

Natürlicherweise muß das Bild des Leuchtkörpers die Zelle ganz decken. Das führt zu den Bedingungen:

$$\mu > \frac{f_D (b - f_B)}{f_B (f_D - e)} L; \quad \mu > \frac{b}{h} L;$$
$$\nu > \frac{f_D (b - f_B)}{f_B (f_D - e)} M; \quad \nu > \frac{b}{h} M. \qquad [27]$$

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so kann die Intensität der Kurve in derselben Weise wie in Methode I berechnet werden. Bei der Kondensorlinse ist die Lichtintensität:

$$i_B = \frac{I}{4\pi b^2},$$

durch den Spalt passiert also die Lichtmenge:

$$I_B = \frac{\varkappa \lambda I}{4\pi b^2}.$$

Die Lichtintensität bei der Zelle wird:

$$i_E = \frac{I \varkappa \lambda f_D^2 (b - f_B)^2}{4\pi\mu\nu b^2 f_B^2 (f_D - e)^2}; \quad i_E = \frac{\varkappa \lambda I}{4\pi\mu\nu h^2}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen [26], [17] und [18] können aber diese Ausdrücke bedeutend vereinfacht werden. Man erhält:

$$\frac{f_D (b - f_B)}{b f_B (f_D - e)} = \frac{1}{f_D} - \frac{1}{g}\left(1 - \frac{e}{f_D}\right) = \frac{H}{l}; \quad \frac{1}{h} = \frac{H}{l}$$

und dann gemeinsam für alle Aufstellungen:

$$i_E = \frac{\varkappa \lambda H^2 I}{4\pi\mu\nu l^2}. \qquad [28]$$

Dieser Ausdruck ist mit [23] identisch. Da die weitere Berechnung in den beiden Methoden ganz dieselbe ist, folgt, daß auch i_K denselben Wert hat wie in Methode I:

$$i_K = \frac{\varkappa B H}{4\pi F G l^2} i_A.$$

An dieser Gleichung ist vor allem bemerkenswert, daß die Größen der Kondensorlinse in sie nicht eingehen. Die Lichtausbeute ist von deren Eigenschaften sowie Vergrößerung unabhängig, falls nur die Forderungen [21] und [22] erfüllt sind. Weiter bemerke man, daß es die Flächenintensität ist, die eine große Bedeutung hat, nicht die totale Intensität.

Genauigkeit und Lichtintensität.

Wie so oft in der wissenschaftlichen Technik streiten auch hier die Forderungen an die Genauigkeit und an die Lichtintensität gegeneinander. Eine hohe Genauigkeit fordert ein großes l und ein kleines H; eine gute Lichtintensität das entgegengesetzte.

In jeder Aufstellung kann die Genauigkeit durch Verkleinerung von $\varkappa$ auf Kosten der Lichtintensität erhöht werden. Um die Güte einer Aufstellung beurteilen zu können, muß man also die Genauigkeit als Funktion von i_K darstellen.

Eliminierung von $\varkappa H$ aus den Gleichungen [14] und [25] gibt:

$$K = \frac{a B i_A}{4 \pi l F G i_K}. \qquad [29]$$

Für eine bestimmte Lichtintensität i_K ist also die Genauigkeit:

1. der Durchschnittsfläche der Zelle proportional;
2. der Flächenintensität des Leuchtkörpers proportional;
3. der Strecke l umgekehrt proportional;
4. den Vergrößerungsfaktoren F und G umgekehrt proportional.

Die Lichtkrümmung in der Zelle.

Die Gleichung [1] setzt voraus, daß $n'(x)$ die ganze Strahlenbahn hindurch konstant ist. Da das Licht in der Zelle eine Krümmung erfährt, wird aber seine Ablenkung nicht für eine einzige Koordinate charakteristisch, sondern von einem gewissen Koordinatenintervall abhängig. Dies bringt systematische Fehler mit sich, deren Größenordnung hier berechnet werden soll.

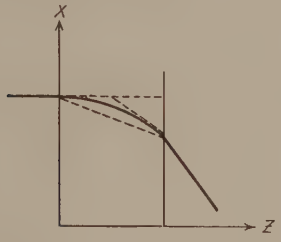


Fig. 9

Fig. 9 zeigt die Zelle mit einem waagerecht einfallenden Strahl, der eine gewisse Kurve in der Zelle beschreibt. Die Kurve kann als eine Parabel mit stetig veränderlichem Parameter gemäß der Gleichung:

$$x = \frac{z^2}{2n} n'(x) \qquad [30]$$

[Lamm (7), S. 13] beschrieben werden.

Um die wahre Ablenkung zu berechnen, sollte man eine Integrierung über die Kurve ausführen. Die Funktion ist aber nicht integrierbar, wir müssen also ein Annäherungsverfahren anwenden.

In Fig. 9 sind außer der Kurve auch eine Sekante und zwei Tangenten gezogen. Die Sekante sowohl wie die Tangenten können als Approximationen der Bahnkurve dienen. Da diese zwischen den beiden Annäherungsbahnen verläuft, folgt, daß die wahre Ablenkung zwischen zwei Grenzen eingeschlossen werden kann.

Die Sekante bildet mit der Horizontallinie den Winkel $\frac{a n'}{2n}$. Die dieser Bahn entsprechende Ablenkung beträgt nach einer weiter unten zu beweisenden Formel:

$$\alpha_S = \frac{2}{a n'}\left[n\left(x + \frac{a^2 n'}{2n}\right) - n(x)\right] = \frac{a n'}{n} + \frac{a^3 n' n''}{4 n^2} + \frac{a^5 n'^2 n'''}{24 n^3}.$$

Die den Tangenten entsprechende Ablenkung zerfällt in zwei Teile, die α_1 und α_2 genannt werden. Der erste wird:

$$\alpha_1 = \frac{a n'}{2n},$$

der zweite berechnet sich mit Hilfe derselben Formel wie α_S:

$$\alpha_2 = \frac{1}{a n'}\left[n\left(x + \frac{a^2 n'}{2n}\right) - n(x)\right] = \frac{a n'}{2n} + \frac{a^3 n' n''}{8 n^2} + \frac{a^5 n'^2 n'''}{48 n^3}.$$

Die Summe $\alpha_1 + \alpha_2$ gibt die totale Ablenkung:

$$\alpha_T = \frac{a n'}{n} + \frac{a^3 n' n''}{8 n^2} + \frac{a^5 n'^2 n'''}{48 n^3}.$$

Die wahre Ablenkung liegt zwischen α_S und α_T. Der Wert:

$$\alpha = \frac{a n'}{n} + \frac{a^3 n' n''}{6 n^2} + \frac{a^5 n'^2 n'''}{36 n^3} \qquad [31]$$

ist wahrscheinlich.

Machen wir nun die Annahme, daß diese Ablenkung gerade die charakteristische für den Punkt $x + \Delta x$ ist, so bekommen wir für die Berechnung von Δx:

$$n'(x + \Delta x) = n'(x) + \frac{a^2 n' n''}{6n} + \frac{a^4 n'^2 n'''}{36 n^2}.$$

Reihenentwicklung gibt in erster Annäherung:

$$\Delta x = \frac{a^2 n'}{6n}. \qquad [32]$$

Falls die hintere Wand der Zelle ($z = 0$) auf der Platte abgebildet ist, erfährt also die Kurve eine Verschiebung, die der Ordinate proportional ist. Das Resultat wird eine etwas schiefe Kurve. Dieser Effekt ist schon von Wiener (8) angedeutet worden, der aber die Formel:

$$\Delta x = \frac{a^2 n'}{8n} \qquad [33]$$

angibt. Dieser unerwünschte Effekt, der allerdings nur klein ist, kann vermieden werden, falls man nicht die Koordinate $z = 0$, sondern eine Koordinate z, die $x + \Delta x$ entspricht, abbildet. Diese Koordinate berechnet sich aus der Gleichung:

$$\frac{z^2 n'}{2n} = \frac{a^2 n'}{6n}; \qquad z = \frac{a}{\sqrt{3}}, \qquad [34]$$

also ziemlich nahe der Mitte der Zelle.

Obwohl die Abbildung der Koordinate $z = a/\sqrt{3}$ den größten Teil des Fehlers eliminiert, bleibt doch ein Restfehler übrig. Im dritten Glied tritt nämlich ein Unterschied auf, und der Fehler ist:

$$P = \frac{a^5 n'^2 n'''}{72 n^3}.$$

Er ist offenbar am größten im Gipfel der Kurve, denn hier erreichen n' und n''' beide ihre höchsten Werte. Da die Gleichung einer Diffusionskurve

$$n'(x) = S e^{-\frac{(x-x_m)^2}{4Dt}}$$

ist, wo D die Diffusionskonstante, S eine andere Konstante und x_m die Koordinate des Gipfels ist, gilt für $x = x_m$:

$$n_m''' = -\frac{2}{4Dt} n_m'.$$

Die Diffusionskonstante berechnet sich aber nach der Gleichung [Lamm (7), S. 34):

$$4Dt = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(\Delta n)^2}{n_m'^2},$$

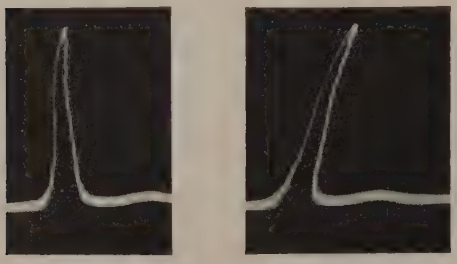
woraus sich ergibt:

$$P = \frac{\pi a^5 n_m'^5}{36 n^3 (\Delta n)^2}, \qquad [35]$$

und endlich der relative Fehler:

$$\sigma = \frac{\pi a^4 n_m'^4}{36 n^2 (\Delta n)^2}. \qquad [36]$$

Dieser Fehler kann leicht für jede einzelne Kurve berechnet werden. Ist er beträchtlich, so kann man nicht dessen sicher sein, daß die Kurve wirklichkeitstreu abgebildet ist. Unregelmäßigkeiten können nämlich dann auf die Krümmung des Lichtes zurückgeführt werden.



a b

Fig. 10

Als Beispiel diene die Aufnahme in Fig. 10a, die in einem Experiment mit Eieralbumin erhalten wurde. Die 4proz. Proteinlösung wurde 4,5 Stunden in einem Phosphatpuffer von p_H 7,7 und Ionenstärke 0,2 bei 6,25 Volt/cm der Elektrophorese unterworfen, wonach die Aufnahme auf der positiven Seite gemacht wurde. Eine Berechnung des Krümmungsfehlers nach (36) gibt in diesem Fall $\sigma = 13$ Proz., also einen ganz beträchtlichen Fehler. Wie leicht zu ersehen, hat die Kurve nicht das Aussehen einer ganz regelmäßigen Diffusionskurve. Der große σ-Wert läßt aber vermuten, daß die Unregelmäßigkeiten auf Krümmungsfehlern beruhen und ihren Grund nicht in wirklichen Unregelmäßigkeiten in der Diffusionsschicht haben.

Fig. 10b ist eine Aufnahme in demselben Experiment. Hier wurde aber der Apparat im Thermostat in der Richtung nach der Lichtquelle verschoben, so daß eine Ebene etwa 10 cm vor dem Apparat in der Kamera abgebildet wurde. Die Aufnahme soll die Schiefheit der Kurve zeigen, falls man nicht die Mitte der Zelle abbildet.

Die Anwendung konvergenten Lichtes.

Die Krümmungsfehler sind nur bei sehr kräftigen Gradienten von Bedeutung; das eben erwähnte Beispiel ist natürlich ein sehr ungünstiger Fall. Eine andere Fehlerquelle ist aber die Anwendung konvergenten Lichtes, die offenbar zu ähnlichen Fehlern führen muß.

Wir betrachten einen Strahl mit der Eintrittskoordinate x und dem Eintrittswinkel β, der in der üblichen mathematischen Weise positiv oder negativ gerechnet wird. Die Bewegungsgleichung des Lichtes ist:

$$dz = \frac{v_0}{n(x)} dt, \quad \text{also} \quad dt = \frac{n(x)\, dz}{v_0}.$$

Integrierung unter Vernachlässigung der Krümmung gibt die Zeit, die für die Passage der ganzen Zelle notwendig ist:

$$t = \frac{1}{v_0} \int_0^a n(x)\, dz = \frac{1}{v_0 \sin\beta} \int_x^{x + a \operatorname{tg}\beta} n(x)\, dx.$$

Wir kennen die Integralfunktion von $n(x)$ nicht, wollen sie aber mit $N(x)$ bezeichnen und bekommen dann:

$$t = \frac{N(x + a \operatorname{tg}\beta) - N(x)}{v_0 \sin\beta}.$$

Der Wegunterschied zwischen zwei benachbarten Strahlen für die Zeit t sei Δz. Der Ablenkungswinkel wird dann:

$$\alpha = \lim \frac{\Delta z}{\Delta x} = \lim \frac{v_0}{n} \frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{v_0}{n} \frac{dt}{dx},$$

also

$$\alpha = \frac{n(x + a \operatorname{tg}\beta) - n(x)}{n \sin\beta}. \qquad [37]$$

Man beachte, daß man diese Gleichung auch

durch eine plausible Verallgemeinerung der Gleichung $\alpha = \frac{a}{n}\frac{dn}{dx}$ für waagerecht einfallendes Licht erhalten kann, nämlich mittels Ersatz von a durch $\frac{a}{\cos\beta}$ (der Strahl hat einen längeren Weg durch die Zelle zu passieren) und von $n'(x)$ durch den Mittelgradienten im Intervall zwischen $x + a\,\mathrm{tg}\,\beta$ und x.

Reihenentwicklung gibt nun in erster Annäherung:

$$\alpha = \frac{a}{n\cos\beta}\frac{dn}{dx},$$

woraus man schon schließen kann, daß β genügend klein sein muß, um die Approximation $\cos\beta = 1$ zuzulassen. Wir setzen dies voraus und können dann schreiben:

$$\alpha = \frac{n(x + a\beta) - n(x)}{n\beta}. \qquad [38]$$

Diese Gleichung wurde schon in der Theorie der Krümmung benutzt.

Reihenentwicklung gibt nun:

$$x = \frac{a\,n'}{n} + \frac{a^2\beta\,n''}{2n} + \frac{a^3\beta^2 n'''}{6n}. \qquad [39]$$

Der Fehler, der durch die Neigung des Lichtes verursacht wird, kann also durch die zwei letzten Glieder in dieser Gleichung ausgedrückt werden.

Genau so wie in der Theorie der Krümmung kann man aber das erste Glied durch geeignete Wahl der abgebildeten z-Koordinate zum Verschwinden bringen. Ist nämlich wie vorher $x + \Delta x$ die Höhe, für welche die Ablenkung [38] charakteristisch ist, so gilt:

$$\frac{a}{n}n'(x + \Delta x) = \frac{n(x + a\beta) - n(x)}{\beta n}.$$

Reihenentwicklung und Gleichsetzung der zweiten Glieder gibt:

$$\Delta x = \frac{a\beta}{2},$$

d. h. der größte Teil des Fehlers verschwindet, falls man die Mitte der Zelle abbildet.

Der übrigbleibende Fehler ist:

$$P = \frac{a^3\beta^2 n'''}{24n}, \qquad [40]$$

und der entsprechende relative Fehler:

$$\sigma = \frac{a^2\beta^2 n'''}{24n'}.$$

Der Quotient n'''/n' ist am größten im Gipfel der Kurve, und zwar:

$$\frac{n'''}{n'} = -2\pi\frac{n_m'^2}{(\Delta n)^2}.$$

Der relative Fehler ist also für den Gipfel:

$$\sigma_m = \frac{\pi a^2\beta^2 n_m'^2}{12(\Delta n)^2}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen [7], [8] und [9] bekommt man endlich:

$$\sigma_m = \frac{\pi a^2\beta^2 Y_m^2 G^2}{12U^2}. \qquad [41]$$

Dieser Fehler kann beträchtlich sein. Eine 2proz. Albuminlösung, 3 Stunden lang der Elektrophorese unterworfen, gab auf der positiven Seite $Y_m = 2{,}76$ und $U = 0{,}65$ und liefert somit:

$$\sigma_m = 28\beta^2.$$

Für $\beta = 0{,}10$ ist also der relative Fehler 28 Proz.

Um zu entscheiden, ob dieser Fehler auch eine Verschiebung des Gipfels der Kurve zur Folge hat, wollen wir die Lage des Maximums durch Ableitung von [39] bestimmen. Mit $\beta = x/ng$ bekommt man:

$$\frac{da}{dx} = \frac{a}{n}n''(x) = \frac{a^2}{2n^2g}\left[x\,n'''(x) + n''(x)\right] + \frac{a^3}{6n^3g^2}\left[x^2 n''''(x) + 2x\,n'''(n)\right] = 0. \qquad [42]$$

Diese Gleichung sei für $x = x_m + \Delta x$ erfüllt. Setzt man diesen Wert ein, entwickelt die Ableitungen nach Potenzen und vernachlässigt die belanglosen Glieder, erhält man:

$$\Delta x + \frac{a}{2ng}(x_m + \Delta x) + \frac{a^2 x_m}{3n^2g^2} = 0,$$

da $n''(x_m)$ und $n''''(x_m) = 0$ sind. Nach Δx gelöst, wird die Gleichung endlich:

$$\Delta x = -\frac{a\beta}{2}\left(1 + \frac{a}{6ng}\right). \qquad [43]$$

Da das erste Glied der richtige Wert ist, repräsentiert das zweite den Fehler infolge der Konvergenz des Lichtes. Er ist außerordentlich klein. Für $\beta = 0{,}10$ und $g = 100$ cm beträgt er in einer Zelle der Länge 2,5 cm nur 0,004 mm.

Um auch den Fehler der Flächenmessung zu ermitteln, integrieren wir den absoluten Fehler zwischen den Grenzen x_1 und x_2, dabei wie früher berücksichtigend, daß β eine Funktion von x gemäß der Gleichung:

$$\beta = \frac{x}{ng} \qquad [44]$$

ist. Man erhält also das Integral:

$$P_U = \frac{a^3}{24n^3g^2}\int_{x_1}^{x_2} x^2 n'''(x)\,dx =$$

$$= \frac{a^3}{24n^3g^2}\left[x^2 n''(x) - 2x\,n'(x) + 2n(x)\right]_{x_1}^{x_2}.$$

Bei Messung der ganzen Kurve, was bei der Elektrophorese immer geschieht, sind $n'(x)$ und $n''(x)$

in den Punkten x_1 und x_2 beide $= 0$, und es bleibt übrig:

$$P_U = \frac{a^3 \cdot \Delta n}{12 n^3 g^2}.$$

Die wahre Fläche ist $\frac{a}{n} \Delta n$, der relative Fehler wird demnach:

$$\sigma_U = \frac{a^2}{12 n^2 g^2}. \qquad [45]$$

Für g so klein wie 50 cm beträgt dieser Fehler nur 0,01 Proz.

Die von der Konvergenz oder Divergenz des Lichtes verursachten Fehler bestehen also hauptsächlich in einer Verflachung der Kurve. Die Lage des Gipfels und die Fläche bleiben praktisch unverändert. Aus dem Gesichtspunkte der Elektrophorese ist es also durchaus nicht notwendig, paralleles Licht zu verwenden. Will man aber die Methode für Diffusionsmessungen anwenden, ist die Verflachung eine Fehlerquelle; dann muß man für paralleles, waagerechtes Licht sorgen.

Die Beugung des Lichtes.

Da zwei Spalte in die optische Aufstellung eingehen, kann man erwarten, daß Beugungserscheinungen auftreten sollen. Da solche nicht erwünscht, vielmehr als eine Fehlerquelle anzusehen sind, ist eine nähere Besprechung über sie hier am Platze.

Am waagerechten Spalt können keine Beugungserscheinungen auftreten, weil er durch zirkuläre Linsen abgebildet wird. Der schräge Spalt dagegen ist nur in der lotrechten Dimension abgebildet. Lotrechte Beugungsstreifen können also nicht auftreten und sind auch niemals beobachtet worden. Für waagerechte und geneigte Beugungsstreifen gibt es aber theoretische Möglichkeiten, und solche werden auch immer beobachtet.

Bei Beugung an einem Spalt wird der zentrale Streifen immer hell. Die Intensitäten der Streifen erster, zweiter, dritter usw. Ordnung, sind (9):

$$\frac{1}{20}, \quad \frac{1}{56}, \quad \frac{1}{110} \text{ usw.}$$

von der des zentralen. Die Beugung verursacht also einen Intensitätsverlust von etwa 10 Proz.

Der lotrechte Abstand zwischen dem Streifen erster Ordnung und dem zentralen ist (9):

$$\frac{1{,}43\,\lambda' s}{\varepsilon'}, \qquad [46]$$

wo λ' die Wellenlänge des verwendeten Lichtes und ε' die lotrecht gemessene Spaltöffnung ist. Mit mäßigen Spaltöffnungen sind die Erscheinungen gut bemerkbar. In der Tat setzt die Beugung des Lichtes eine ziemlich hohe untere Grenze für die Spaltöffnung. Dies war die Ursache zur Einführung des Keilspaltes (3).

Die Beugung bringt auch Unschärfe in der Kurve mit sich, welche sich zu der von anderen, schon besprochenen Gründen verursachten addiert. Wie schon hervorgehoben wurde, treten aber Beugungserscheinungen nicht für lotrechte Linien auf, sie haben also für steile Kurven ihre größte Bedeutung. Steile Kurven sind indessen immer mit guter Genauigkeit meßbar, da sie im allgemeinen zu hochprozentigen Komponenten gehören. Für flache Kurven und für die Bodenlinie haben die Beugungserscheinungen nur geringe Bedeutung, hier gilt also die früher gegebene Theorie für die Unschärfe der Kurve.

Die Wirkung schlechter Einstellung.

Verschiedene Ursachen können dazu führen, daß der waagerechte Spalt nicht exakt auf dem schrägen Spalt abgebildet wird. Um die Folge davon zu studieren, betrachten wir Fig. 11, die

Fig. 11

einen Teil der Aufstellung 1 A vorstellt, mit der Veränderung, daß der schräge Spalt eine Strecke Δf_F von der Fokalebene entfernt ist. Ein Strahl aus der Koordinate x schneidet dann die Ebene des schrägen Spaltes in der Entfernung

$$y = \frac{x \cdot \Delta f_F}{f_F}$$

von dem entsprechenden Schnittpunkt des zentralen Strahls. Gerade wie in der Theorie der Entstehung der Kurve findet man, daß dies eine Seitenablenkung

$$Y = \frac{F x \Delta f_F \operatorname{tg}\theta}{f_F} = \frac{F \Delta f_F \operatorname{tg}\theta}{G f_F} X \qquad [47]$$

auf der Platte mit sich bringt. Falls Δf_F von x unabhängig ist, bekommt man also eine schräg abfallende Gerade; ist Δf_F eine Funktion von x, was bei sphärisch schlecht korrigierten Linsen eintrifft, bekommt man auf der Platte eine krumme Kurve. Es ist aber zu beachten, daß die Schärfe der Kurve von einer schlechten Einstellung nicht beeinflußt wird.

Mit Hilfe der Gleichung [47] ist es auch sehr leicht, numerische Angaben über den gewünschten Korrektionsgrad zu liefern. Will man nämlich höchstens die Abweichung Y_1 von der Geraden zulassen (für einen bestimmten Winkel θ), so be-

kommt man die Forderung:

$$\frac{x \cdot \Delta f_F}{f_F} < \frac{Y_1}{F \cdot \mathrm{tg}\,\theta},$$

die über die ganze Öffnung der Linse erfüllt sein muß. Die im hiesigen Laboratorium verwendete Schlierenlinse gibt für $\theta = 85^0$ und $F = 1$, $Y_1 = 0{,}2$ cm, also

$$\frac{x \Delta f_F}{f_F} = 0{,}018,$$

was als sehr gut anzusehen ist. Da die Öffnung der Linse 10 cm ist, beträgt der relative Fehler in der Brennweite für Randstrahlen $\Delta f_F/f_F = 0{,}35$ Proz.

Systematische Fehler geben die sphärischen Fehler in der Schlierenlinse nicht, falls auch die Bodenlinie in der Kamera registriert wird, wie in (3) beschrieben wurde. Die Ablenkung wegen eines Gradienten addiert sich nämlich zu der von sphärischen Fehlern verursachten.

In meinem früheren Artikel wurde die krumme Bodenlinie erwähnt, und es wurde behauptet, daß das Krummsein auf Gradienten in den Thermostatenfenstern beruhe. Das ist aber nicht so. Die Thermostatenfenster sind jetzt geprüft worden, und es hat sich gezeigt, daß sie nahezu fehlerfrei sind. Die krumme Bodenlinie muß also größtenteils auf mangelnde sphärische Korrektion der Schlierenlinse zurückzuführen sein.

Auch die genaue Abbildung des Leuchtkörpers, wie im Abschnitt „Lichtausbeute" angegeben wurde, ist nicht ohne Bedeutung. Eine schlechte Abbildung hat entweder eine allgemeine Schwächung der Lichtintensität oder eine ungleichmäßige Intensität in der Zelle oder im Spaltbild zur Folge.

Die Abbildung der Zelle ist schon besprochen worden, und die Theorie hat als Resultat ergeben, daß die Mitte der Zelle abgebildet werden soll. Eine Abweichung hiervon führt zu schiefen Kurven.

Die Wirkung der Lichtstreuung.

Aus der Theorie der Entstehung der Kurve geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß ein bestimmtes Spaltbild, abgelenkt oder nicht, nur solches Licht bekommen soll, das aus denjenigen Stellen in der Zelle stammt, die einen der betreffenden Ablenkung entsprechenden Gradienten besitzen. Mit anderen Worten, die Theorie setzt voraus, daß keine Lichtstreuung stattfindet. Der Anwesenheit lichtstreuender Partikeln im Wege des Lichtes sollte also so gut wie möglich vorgebeugt werden. Andernfalls bekommt man auf der Platte über das ganze Bildfeld eine diffuse Beleuchtung, die den Kontrast der Kurve schädigt. Befinden sich die lichtstreuenden Partikeln außerdem in der Lösung selbst, so wird die Intensität der Kurve wegen der Absorption kräftig verringert. Die folgenden Vorsichtsmaßregeln werden hier empfohlen, um das diffuse Licht auszuschalten:

1. Man verwende klares Thermostatenwasser und reine Thermostat- und Zellenfenster.
2. Man filtriere oder zentrifugiere die zu untersuchenden Lösungen.
3. Man streiche die mattgeschliffenen Seitenwände der Zellen sowie die Kanten der Platten schwarz mit Tusche od. dgl. an, oder man beschaffe Zellen, deren Seitenwände aus schwarzem Glas angefertigt sind.

Die Brechkraft des Gradienten

Außer der ablenkenden Wirkung, die zu $n'(x)$ proportional ist, besitzt der Gradient auch eine brechende Wirkung. Dies ist schon von mehreren Forschern angedeutet worden. Die Brechkraft ist

$$\frac{1}{f_{Gr}} = -a\,n''(x) \qquad [48]$$

und kann erheblich größer sein als die aller anderen Linsen in der Aufstellung, ist also durchaus nicht vernachlässigbar. Eine solche Linsenwirkung verrückt selbstverständlich die Abbildung des Spaltes. Das normale Spaltbild ist zwar ein wirkliches Bild im physikalischen Sinne des Wortes, aber das ist nicht mit den abgelenkten Spaltbildern der Fall. Die wirklichen abgelenkten Spaltbilder können in Ebenen liegen, die weit vom schrägen Spalt entfernt sind. Die wiederholt in diesem Artikel benutzte Benennung „Abgelenktes Spaltbild" ist also nur eine bequeme Ausdrucksweise und sollte eigentlich durch „Projektion des abgelenkten Strahlenbündels" ersetzt werden.

Die Brechkraft des Gradienten bringt aber gar keine systematischen Fehler mit sich, denn in der Theorie der Spaltbildsablenkung braucht man nicht vorauszusetzen, daß der schräge Spalt in der Bildebene steht.

Dagegen fordert die Spaltvergrößerung H der abgelenkten Spaltbilder Berücksichtigung. Wir wollen Aufstellung 1 C annehmen und die Dicke des Lichtbündels in der Ebene des schrägen Spaltes berechnen. Die Öffnung des waagerechten Spaltes ist wie vorher $\varkappa$, und es wird ein Lichtbündel durch das Zellelement Δx betrachtet. Der Abstand zwischen Zelle und wirklichem Spaltbild wird:

$$p' = \frac{p}{1 - a\,p\,n''} \qquad [48]$$

und die Dicke dieses Spaltbildes ist:

$$\frac{xH}{1-apn''}.$$

Während der weiteren Passage zum schrägen Spalt wächst die Dicke des Lichtbündels auf:

$$xH-apn''\cdot\Delta x,$$

und gleichzeitig werden die Kanten unscharf. Lassen wir aber nun Δx gegen 0 gehen, so verschwindet die Unschärfe, und die Dicke des Lichtbündels wird $\varkappa H$, genau wie für das normale Spaltbild. Die Spaltvergrößerung ist also auch mit Berücksichtigung der Brechkraft des Gradienten für abgelenkte und unabgelenkte Strahlen dieselbe, und die Theorie der Genauigkeit bleibt gültig.

Daten der verschiedenen Linsen.

Die Ansprüche an die Eigenschaften der Linsen sind natürlich für die verschiedenen Aufstellungen sehr verschieden. Eine mathematische Berechnung der geeigneten Dimensionen führt zu sehr komplizierten und unübersichtlichen Ausdrücken, die nur sehr schwer praktisch auszuwerten sind. Es können also hier nur einige einleuchtende Tatsachen erwähnt werden.

Wie schon in der ersten Mitteilung über die Methode der gekreuzten Spalte hervorgehoben wurde, stellt diese große Ansprüche an gute Korrektion der verwendeten Linsen. Dies gilt besonders für diejenigen Linsen, die an der Abbildung des Spaltes teilnehmen, also die Schlierenlinsen und eventuell das Kameraobjektiv. Es ist uns bisher nicht gelungen, eine hinreichend gute Schlierenlinse mit einer Öffnung, die für das ganze U-Rohr groß genug ist, zu erschwinglichem Preise zu beschaffen. Die beträchtlichen Schwierigkeiten, die mit diesen großen Linsen verbunden sind, haben die Anregung zu dem Gedanken gegeben, irgendeine Heberanordnung einzuführen, durch welche der Elektrophoreseapparat heb- und senkbar gemacht würde. Dann könnte man eine beträchtlich kleinere Schlierenlinse verwenden, die erstklassig korrigiert sein könnte. Leider haben wir noch nicht Gelegenheit gehabt, diesen Gedanken in die Praxis umzusetzen. Die größte Schwierigkeit liegt in dem Vermeiden einer Neigung des Apparats während der Bewegung. Die unliebsamen Folgen einer Neigung können indessen durch Verschließung eines der Elektrodengefäße, wie es Longsworth und Mc Innes (10) vorgeschlagen haben, vermieden werden.

Die Öffnung des Kameraobjektivs hängt sehr von der optischen Aufstellung und der Plazierung ab. In 1 B muß es noch größer als die Schlierenlinse sein, da es auch die maximal abgelenkten Strahlen, die vom Boden des U-Rohrs stammen können, empfangen muß. In den anderen Aufstellungen ist die nötige Öffnung am kleinsten in der Nähe vom Konvergenzpunkt des Lichtes.

Die bisher benutzten Zylinderlinsen haben keine Korrektion gehabt. Es ist aber sehr erwünscht, korrigierte Zylinderlinsen einzuführen. Durch sphärische Korrektion vermeidet man eine Fehlzeichnung der Kurve, und chromatische Korrektion ermöglicht die Verwendung der totalen Lichtintensität der Lampe, falls auch die anderen Linsen achromatisch sind. Das bedeutet eine verbesserte Lichtausbeute, die ihrerseits eine Erhöhung der Genauigkeit gestattet.

Nichtkorrigierte Zylinderlinsen sind sehr billig, und ihre Daten also Nebensachen. Will man aber korrigierte Linsen verwenden, so muß man genau wissen, welche Dimensionen und welche Brechzahl unbedingt notwendig sind. Hierbei wollen wir streng die Höhe (längs der Achse) und die Breite (senkrecht zur Achse) auseinanderhalten, denn die letztere beeinflußt sehr den Preis, die erstere dagegen wenig.

Die Breite der Zylinderlinse ist hauptsächlich von der Länge λH des Spaltbildes abhängig und braucht nur wenig größer als diese zu sein. Es ist also vorteilhaft, ein kleines Spaltbild zu benutzen, aber dann muß man $F > 1$ wählen, um nicht zu kleine Kurven zu erhalten.

Die nötige Höhe der Zylinderlinse ist in der Nähe vom schrägen Spalt hauptsächlich von der maximalen Spaltbildsablenkung, in der Nähe der Platte hauptsächlich von der vertikalen Bildgröße abhängig.

Das erforderliche Brechungsvermögen der Zylinderlinse ist ziemlich groß in den Aufstellungen 1 B und D, da die Abstände GK hier klein sind (besonders in B). In den anderen Aufstellungen kann man beträchtlich schwächere Linsen verwenden, nicht nur wegen des größeren Abstandes GK, sondern auch weil das Kameraobjektiv einen bedeutenden Beitrag zum Brechungsvermögen gibt. Aus diesem Gesichtspunkt sind also diese Aufstellungen den erstgenannten vorzuziehen.

Diskussion der optischen Aufstellungen.

Wird nun alles, was sich aus den theoretischen Überlegungen ergeben hat, für die verschiedenen Aufstellungen zusammengestellt, so bekommt man folgendes.

1 A und B sind die einzigen, in welchen paralleles Licht vorkommt. Diese haben also den Vorteil, naturtreue Kurven zu geben. Sie haben indessen auch gewisse Nachteile. So fordert A

zwei Schlierenlinsen, und B braucht ein Kameraobjektiv mit sehr großer Öffnung (größer als die der Schlierenlinse). Außerdem haben wir in B den großen Nachteil einer Zylinderlinse mit sehr großer Brechkraft. Mit einer Vertikalvergrößerung = 1 muß f_I kürzer als $^1/_4$ von f_H sein. Gemeinsam für A und B ist die Tatsache, daß die Genauigkeit von f_D fixiert ist. Eine Verbesserung derselben kann also nur durch Veränderung von f_D erzielt werden.

In den letzteren Aufstellungen wird konvergentes oder divergentes Licht verwendet. Diese geben also die Kurven nicht ganz wirklichkeitsgetreu wieder, sondern die großen Gipfel werden etwas verflacht, und zwar um so mehr, je größer die Neigung des Lichtes ist. Die Verflachung ist also auch von der Lage des Gipfels im U-Rohr abhängig. Sie hat indessen keine systematischen Fehler zur Folge; die Lage des Gipfels sowie die Fläche der Kurve bleiben dieselben wie für paralleles Licht. Eine Verflachung der größten Gipfel kann sogar als ein Vorteil angesehen werden, denn sie ermöglicht die Ablesung von solchen Gipfeln, die im Falle waagerechten Lichtes wegen der großen Ablenkung vom Kameraobjektiv abgeblendet werden.

Von den letzten drei Aufstellungen ist nur in 1 D eine Zylinderlinse mit großer Brechkraft nötig; da dieser Umstand eine sehr große Bedeutung hat, kann diese Aufstellung ebensowenig wie B empfohlen werden. Zwischen C und E zu entscheiden, ist schwerer und kann auch als eine Geschmackssache angesehen werden. In C gibt eine erhöhte Genauigkeit eine schärfere Konvergenz; in E dagegen eine verminderte Divergenz. Jedenfalls soll der Abstand zwischen Zelle und Schlierenlinse so klein wie möglich sein, was die geringsten Ansprüche bezüglich der Öffnung stellt.

Schließlich folgt eine Anweisung, nach welcher die Einstellung der Optik am bequemsten erfolgt. Die Aufstellung 1 C oder E wird vorausgesetzt, aber es dürfte keine Schwierigkeiten bieten, die Anweisung auch für eine der anderen Aufstellungen zu benutzen, falls eine von diesen vorgezogen wird. Aus der Theorie ist hervorgegangen, daß hohe Genauigkeit einen großen Raum hinter dem Apparat voraussetzt, während der Raum vor demselben verhältnismäßig klein sein kann. Dies ist gerade der Gegensatz zu der in der Skalenmethode üblichen Aufstellung, wo man ein Kameraobjektiv mit sehr langer Brennweite verwendet. Eine Strecke von 2 m hinter und 3 m vor dem Apparat dürfte genügend sein.

1. Der Apparat wird in den Thermostat gesenkt und die Schlierenlinse an ihren Platz gestellt.

2. Das Kameraobjektiv und die photographische Platte werden so eingestellt, daß die Mitte der Zelle mit der gewünschten Vergrößerung (hier wird $G = 0{,}5$—$0{,}7$ vorgeschlagen) scharf abgebildet wird.

3. Die Zylinderlinse wird in die Nähe des Kameraobjektivs gestellt und ihre Achse ungefähr lotrecht eingeregelt.

4. Dem schrägen Spalt wird der Winkel $\theta = 0$ erteilt und seine Lage wird so eingepaßt, daß er durch das Kameraobjektiv und die Zylinderlinse scharf auf der Platte abgebildet wird. Die Achse der Zylinderlinse wird endgültig geregelt (nur die lotrechte Lage gibt ein ganz scharfes Bild).

5. Der waagerechte Spalt wird so gestellt, daß sein Bild ungefähr auf den schrägen Spalt fällt.

6. Die Lampe und die Kondensorlinse werden so eingepaßt, wie in den beiden Beleuchtungsmethoden beschrieben worden ist.

7. Um die Spaltabbildung zu kontrollieren, wird der Apparat gehoben und dem schrägen Spalt der Winkel 85° erteilt. Beide Spaltöffnungen werden so klein wie möglich gemacht. Man erhält dann auf der Platte eine Linie, deren Krümmung schlechte sphärische Korrektion der Schlierenlinse, und deren Neigung schlechte Abbildung des Spaltes andeutet. Der letztgenannten Störung kann durch Verschiebung des waagerechten Spaltes längs der optischen Achse abgeholfen werden.

8. Um die Zellabbildung zu kontrollieren, wird der Apparat wieder in den Thermostat gesetzt und ein kräftiger Gradient in ihn eingeführt. Falls die Kurve auf der Platte schief erscheint, ist die Abbildung nicht richtig. Der Apparat wird im Thermostat verschoben, bis die Kurve ganz symmetrisch ist. Natürlich muß man dabei dessen sicher sein, daß der benutzte Gradient wirklich symmetrisch ist. Deshalb sollte nicht eine durch Elektrophorese hervorgerufene Grenzfläche, sondern eine nur der Diffusion und sehr vorsichtiger „Kompensation“ (2) unterworfene Salzgrenzfläche benutzt werden.

9. Um die Lampenabbildung zu kontrollieren (dies dürfte nur in der Beleuchtungsmethode II notwendig sein), wird das Spaltbild auf gleichmäßige Intensität geprüft (photographisch oder visuell). Der eventuellen Ungleichmäßigkeit wird durch Verschiebung der Lampe längs der optischen Achse abgeholfen.

Zusammenfassung.

1. Eine mathematische Theorie zu der früher veröffentlichten Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte wurde gegeben.

2. Die Genauigkeit in der Konzentrationsbestimmung wurde für fünf verschiedene Aufstellungen als Funktion von meßbaren Größen angegeben.

3. Die Lichtintensität in der erhaltenen Kurve wurde für zwei Beleuchtungsmethoden berechnet und in Beziehung zur Genauigkeit gebracht.

4. Die systematischen Fehler, die von der Krümmung der Lichtstrahlen in der Zelle und von der Anwendung konvergenten Lichtes durch die Zelle hervorgerufen werden, wurden berechnet, und ihre Größenordnung durch Beispiele belegt.

5. Die Daten der verschiedenen Linsen und die Ansprüche auf gute Korrektion derselben wurden diskutiert und auch mathematisch behandelt.

6. Eine Diskussion über die Vor- und Nachteile der verschiedenen Aufstellungen wurde angestellt und gewisse Ratschläge über die Wahl der Aufstellung gegeben.

7. Anweisung für die Einstellung der Optik wurde gegeben.

* * *

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Rockefeller- und Wallenberg-Stiftung ausgeführt.

Literatur.

1. J. St. L. Philpot, Nature **141**, 283 (1938).
2. A. Tiselius, Trans. Faraday Soc. **33**, 524 (1937); Kolloid-Z. **85**, 129 (1938).
3. H. Svensson, Kolloid-Z. **87**, 181 (1939).
4. A. Toepler, Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode (Bonn 1864).
5. H. Schardin, Forschungen auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Beilage. Ausgabe B, **5** (1934) (Forschungsheft 367, Berlin).
6. O. Lamm, Z. physik. Chem. Abt. A. **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929).
7. O. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **4**, 10 (1937).
8. O. Wiener, Ann. Phys. Chem., N. F. **49**, 123 (1893).
9. H. Geiger und K. Scheel, Handbuch der Physik **20**, 48 (Berlin 1928).
10. L. G. Longsworth und D. A. McInnes, Chem. Reviews **24**, 271 (1939).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Die Gestalt der Sorptionsflächen bei der Ad- und Desorption unter verschiedenen Bedingungen.*)

Experimenteller Teil.

Von E. Weyde und E. Wicke (Göttingen).

(Eingegangen am 24. Dezember 1939)

I. Einleitung.

Wird zur Adsorption ein Gemisch von adsorbierbarem Gas und nichtadsorbierbarem Trägergas durch die Schicht eines unbeladenen körnigen Adsorptionsmittels bzw. umgekehrt zur Desorption reines Trägergas durch die Schicht eines gesättigten, d. h. mit dem Ausgangsgemisch im Adsorptionsgleichgewicht befindlichen Adsorbens geschickt, so bildet sich eine Ad- bzw. Desorptionszone aus, welche sich im Laufe der Zeit durch die Schicht hindurchschiebt. Bei gegebenen Versuchsbedingungen (Sorptionspartner, Ausgangskonzentration, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur) und bei eindimensionaler Betrachtung der Schicht ist die sich an einer bestimmten Stelle in der Schicht einstellende Konzentration c bzw. der Teildruck p des adsorbierbaren Gases (Mittelwert über den Schichtquerschnitt) eine Funktion der Längskoordinate x und der Zeit t:

$$c = \frac{p}{RT} = f(x, t)$$

für die Adsorption,

$$c = \frac{p}{RT} = \varphi(x, t)$$

für die Desorption.

Die Sorptionsflächen, die man durch graphische Auftragung von c/c_0 (c_0 = Ausgangskonzentration), gegen x und t erhält, sind aus den Modellen in Fig. 1 a für die Adsorption und in Fig. 1 b für die Desorption ersichtlich. Orthogonale Schnittebenen durch die Sorptionsflächen führen zu Kurvenzügen, die für konstante Werte jeweils einer der drei Veränderlichen charakteristisch sind.

Auf diese Weise ergeben sich:

Für t = const. Kurven, die wir als „Isochronen" bezeichnen werden und die den zu be-

*) D 7.

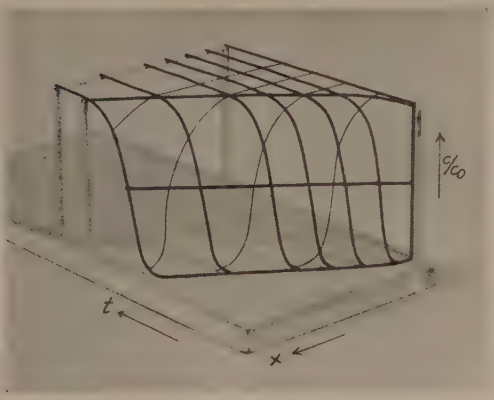


Fig. 1a. Modell einer Adsorptionsfläche.

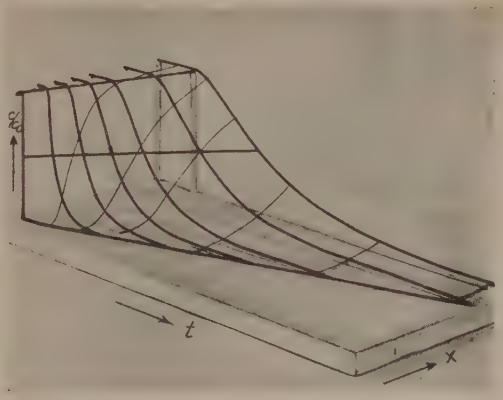


Fig. 1b. Modell einer Desorptionsfläche.

Temperatur: 0° C; Strömungsgeschwindigkeit: 4,26 ccm NTP/sec; Ausgangskonzentration (Höhe des Modells): 90 mm CO_2; Länge des Grundbrettes (t-Achse): 25 min; Breite des Grundbrettes (x-Achse): 144 cm.

stimmten Zeitpunkten längs der ganzen Schicht herrschenden Konzentrationsverlauf wiedergeben.

Für $x = \text{const.}$ gelangt man zu dem zeitlichen Verlauf der Konzentration in einem bestimmten Querschnitt der Säule des Adsorbens. Wir bezeichnen im folgenden diese Kurven als „Isoplanen". Diese sind mit den sonst [u. a. bisher auch von Wicke[1])] „Durchbruchskurven" genannten Kurven identisch, doch erscheint ein etwas allgemeinerer Ausdruck sinnvoller, da sich naturgemäß der sogenannte „Durchbruch" nur am Ende der Adsorbensschicht vollzieht.

Das Fortschreiten $[x = f(t)]$ des Sorptionsvorganges bei einer bestimmten Konzentration (c bzw. $p = \text{const.}$) wird dargestellt durch die „Isobaren". Ihre Neigung zur Zeitachse $\frac{dx}{dt}$ zeigt somit unmittelbar die Wanderungsgeschwindigkeit einzelner konstanter Konzentrationswerte an.

Selbstverständlich genügt zur Konstruktion der x—c—t-Fläche grundsätzlich die Ermittelung des Verlaufs einer der drei genannten Kurvenscharen, bei denen jeweils eine der drei Veränderlichen stufenweise konstant zu halten ist.

Schon die auf Fig. 1a und b dargestellten Modelle, die auf Grund von experimentell an körniger Adsorptionskohle erhaltenen Ergebnissen konstruiert wurden, lassen erkennen, daß die Sorptionsflächen für Ad- und Desorption hier normalerweise eine grundsätzlich verschiedene Form haben, welche am zweckmäßigsten an den einzelnen Kurvenzügen erläutert werden möge:

Adsorption.	Desorption.
Isochronen.	
Nach kurzer Anlaufperiode schieben sich die Isochronen fast unverändert durch die Schicht.	Starkes Auseinanderzerren und Verflachen mit fortschreitender Zeit.
Isobaren.	
Nach kurzer Anlaufperiode laufen die Isobaren parallel, d. h. alle Konzentrationswerte haben die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit.	Auseinanderlaufen der Isobaren, wachsende Wanderungsgeschwindigkeit bei steigenden Konzentrationen.
Isoplanen.	
An allen Schichtquerschnitten die gleiche, nur leicht unsymmetrische[2]), verhältnismäßig steile Form.	Mit wachsender Schichtlänge stärkeres Verflachen. Dieses nimmt mit abnehmender Konzentration zu. Daher eine sich immer mehr ausprägende Unsymmetrie der Kurven.

[1]) E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167 (1939).

[2]) Unter Symmetrie einer Kurve verstehen wir ihr Formverhältnis bezogen auf ihren Halbwertspunkt. Ad- und Desorptionskurven vergleichen wir miteinander durch ihre Steilheit.

Wegen der verhältnismäßig leichten experimentellen Bestimmbarkeit der Isoplanen wollen wir diese als charakteristisch für die Form der Sorptionsflächen ansehen und an ihnen unsere Beobachtungen anstellen, doch wird es hin und wieder zweckmäßig sein, die erhaltenen Ergebnisse durch eine Betrachtung der Isochronen und Isobaren zu erläutern.

Schon Wicke hat die unterschiedliche Form der Isoplanen festgestellt und gezeigt, daß diese Verschiedenheit bei Verwendung eines körnigen Adsorbens offenbar nicht auf zufälligen Nebenerscheinungen beruht, sondern eine typische Eigenschaft der Sorption aus strömenden Gasgemischen darstellt.

Die Gestalt der Isoplanen bei der Desorption läßt auf eine allgemeine Ursache schließen, und zwar auf eine irgendwie bewirkte Zurückhaltung des Adsorbats in der Schicht. Weiterhin zeigen die Isobaren der Desorption am Modell eine wachsende Geschwindigkeit bei steigenden Konzentrationswerten an. Indessen war es bisher noch nicht gelungen, für dieses Zurückhalten bei der Desorption eine überzeugende Erklärung zu geben.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, diese Lücke auszufüllen und durch systematische Versuche zu prüfen, worauf das Zurückhalten des Adsorbats bzw. die unterschiedliche Form der Sorptionsflächen beruht.

Es sei bereits an dieser Stelle bemerkt, daß verschiedene, meist gleichzeitig wirksame Effekte hierfür verantwortlich sind, wodurch sich naturgemäß die Untersuchungen im einzelnen verhältnismäßig kompliziert gestalten.

Am nächstliegendsten war die Annahme, daß der beobachtete Effekt durch eine Verschiedenheit der eigentlichen Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit innerhalb der einzelnen Kohlekörner (= Diffusionsgeschwindigkeit in den Makroporen) zu erklären sei. Diese Auffassung konnte indessen leicht widerlegt werden. Es ergab sich nämlich durch Versuche, bei denen die Diffusion in den Kornzwischenräumen ausgeschaltet war, und bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sich ausschließlich im Korninnern abspielte, die Gleichheit der Ad- und Desorptionsgeschwindigkeiten[3]).

II. Allgemeine Bemerkungen über die Methodik der Versuche und das Versuchsmaterial.

Wie bereits eingangs erwähnt, beruhen die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit auf Messungen von Isoplanen, und zwar mit der gleichen Apparatur und auf dieselbe Weise, wie sie Wicke bereits durchgeführt und ausführlich beschrieben hat[4]); nur das Adsorptionsgefäß war hier für die einzelnen Versuche verschieden gewählt und wird vor jeder erwähnten Messung beschrieben werden.

Als Adsorbens wurde ausschließlich eine Aktivkohle verwandt, die ursprünglich aus kleinen Scheibchen von 4 mm ⌀ und 1—3 mm Dicke bestand, jedoch durch Abnutzung keine scharfen Ränder mehr aufwies. Wicke hat sie in seiner Arbeit als Kohle A = KA bezeichnet und ihre sämtlichen Strukturdaten berechnet. Wir wollen die Bezeichnung KA auch in dieser Arbeit verwenden. (Die Kohle wurde uns freundlicherweise von der Carbo-Norit-Union zur Verfügung gestellt.)

Adsorbat war in sämtlichen Versuchen Kohlendioxyd, das mit einem Teildruck von 100 mm einem Trägergasstrom von Stickstoff zugeführt wurde. Eine Reinigung der aus Bomben entnommenen Gase war, wie vergleichende Versuche von Wicke zeigten, nicht erforderlich.

Wir verwenden folgende Bezeichnungen:

x = laufende Koordinate längs der Schichtachse.
G = Volumengeschwindigkeit des Gasgemisches in ccm NTP/sec.
$\mathfrak{v}$ = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit im leergedachten Sorptionsrohr.
γ = Schüttgewicht des Adsorbens in g/ccm.
n = Menge des adsorbierten Gases im g Adsorbens in ccm NTP/g.
n_G = im Gleichgewicht bei der jeweiligen Konzentration c von 1 g Adsorbens aufgenommene Gasmenge in ccm NTP/g.
c = jeweilige Konzentration des adsorbierbaren Gases im Gasraum in ccm NTP/ccm.
c_0 = Konzentration des adsorbierbaren Gases im Ausgangsgemisch in ccm NTP/ccm.
t = laufende Koordinate längs der Zeitachse in sec.
ζ_K = relatives Kanalvolumen zwischen den Adsorbenskörnern in ccm/ccm.
ξ_K = mittlerer freier Schichtquerschnitt in qcm/qcm.

[3]) Über diese Versuche wird in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

[4]) An bestimmten Querschnitten der Adsorbensschicht wurde ein Gasstrom von ca. 0,5 ccm/sec abgezapft und dessen Konzentrationsänderung mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode bestimmt. Im übrigen siehe E. Wicke, loc. cit.

III. Die Sorptionsflächen ohne Berücksichtigung von besonderen Strömungseffekten.

1. Einfluß der Krümmung der Adsorptionsisotherme.

Die Differentialgleichung der isothermen Sorption aus strömenden Gasen lautet in eindimensionaler Form

$$\zeta_K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \xi_K \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \gamma \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \quad [5]) \quad (1)$$

Unter Vernachlässigung der Gasmengen, die zur Auffüllung der Konzentration im Kornzwischenraum notwendig sind, sowie der Längsdiffusion[6]) vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \gamma \cdot \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (2)$$

d. h. die pro Schüttvolumeneinheit und sec aus dem Gasstrom herausgenommene CO_2-Menge $-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ ist gleich der von den Kohlekörnern aufgenommenen $\gamma \cdot \frac{\partial n}{\partial t}$.

Wir wollen zur Diskussion der Sorptionsflächen an Hand der Gleichung (2) zunächst zwei vereinfachende Annahmen machen:

a) Die Adsorptionsisotherme ist im zu diskutierenden Konzentrationsbereich (0 bis 100 mm Teildruck CO_2) linear.

$$n_G = A \cdot c. \quad (3)$$

b) Das Adsorptionsgleichgewicht in den Körnern stellt sich bei Änderungen der Gaskonzentration momentan ein. Die Beziehung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n_G}{\partial t}$$

ist jederzeit gültig.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen wird aus Gleichung (2)

$$-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \gamma \cdot A \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist:

$$c = f(x - ut) \quad (5)$$

mit

$$u(c) = \frac{v}{\gamma \cdot A}. \quad (6)$$

Für die Wanderungsgeschwindigkeit u ergibt sich ein konstanter, von der Konzentration unabhängiger Wert. Demnach müßten, um die Lösung an unseren Modellen zu veranschaulichen, sowohl für die Ad- wie auch für die Desorption alle Isobaren gleichgerichtet sein, die Isochronen sich in gleichbleibender Form mit der Geschwindigkeit u durch die Schicht schieben und die Isoplanen an sämtlichen Schichtquerschnitten die gleiche Gestalt haben.

Diese Erwartung wird aber durch die experimentelle Aufnahme der Isoplanen und der daraus konstruierten Sorptionsflächen (vgl. Fig. 1a und b) zumindest für die Desorption keineswegs bestätigt. Doch auch die Adsorptionsisoplanen behalten ihre Form nicht vollständig bei, sondern verflachen sich im Verlauf der Schicht, und zwar bei hohen Konzentrationen stärker als bei geringen. —

Es war nun zunächst zu prüfen, zu welchem Ergebnis man gelangt, wenn man die Annahme a) fallen läßt, d. h. die durch Gleichung (3) ausgedrückte Linearität der Adsorptionsisotherme preisgibt.

Verwendet man die bekannte Expotentialformel

$$n_G = a \cdot c^b \quad (7)$$

so ergibt sich aus den Gleichungen

$$\frac{\partial n_G}{\partial t} = \frac{dn_G}{dc} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (8)$$

und

$$\frac{dn_G}{dc} = a \cdot b \cdot c^{b-1} \quad (9)$$

$$\frac{\partial n_G}{\partial t} = a \cdot b \cdot c^{b-1} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (10)$$

und in Gleichung (2) eingesetzt:

$$-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \gamma \cdot a \cdot b \cdot c^{b-1} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (11)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet wiederum:

$$c = f(x - ut),$$

doch hat u hier keinen konstanten Wert, sondern es gilt:

$$u(c) = \frac{v}{\gamma \cdot a \cdot b \cdot c^{b-1}}, \quad (12)$$

d. h. die Wanderungsgeschwindigkeit u einzelner Punkte der Isochronen hängt von der Konzentration ab, die in diesem Punkt herrscht, und

---

[5]) Diese Gleichung ist bereits von E. Wicke (loc. cit. S. 306) aufgestellt und ausführlich diskutiert worden. Auf eine Erläuterung der Bedeutung der einzelnen Glieder sei hier daher verzichtet.

[6]) Diese Vernachlässigung ist unter keinen Umständen für eine verhältnismäßig kurze Anlaufstrecke am Schichtanfang zulässig, da hier infolge des noch sehr steilen Konzentrationsgefälles die Längsdiffusion eine wesentliche Rolle spielt. Da es aber in dem von uns zu behandelnden Problem auf diese Anlaufstrecke nicht ankommt, so wollen wir sie aus unseren weiteren Betrachtungen ausschließen und nur das Gebiet berücksichtigen, in dem die Längsdiffusion zu vernachlässigen ist.

zwar wächst u, da stets $1 > b > 0$ gilt, mit steigender Konzentration, d. h. die Isobaren verlaufen für steigende c-Werte immer steiler zur t-Achse.

Setzen wir Gleichung (9) in Gleichung (12) ein, so ergibt sich:

$$u(c) = \frac{\mathfrak{v}}{\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}}. \qquad (13)$$

Der Quotient $\frac{dn_G}{dc}$ ist nun gleich der Tangente an der Isotherme für 1 ccm Schüttvolumen des Adsorbens an der jeweiligen Stelle c. Es ergibt sich somit unmittelbar, daß bei der Sorption im Gebiete einer gekrümmten Isotherme der Unterschied in der Fortbewegungsgeschwindigkeit verschiedener Konzentrationen mit wachsender Krümmung der Isotherme größer wird, und zwar schreiten Punkte höherer Konzentrationen (flachere Isotherme) in der Schicht schneller fort als solche kleinerer Konzentrationen (steilere Isotherme).

Zu einem entsprechenden Ergebnis gelangt man auch durch eine Diskussion der Isoplanen. Für diese ergibt sich:

$$c = f(u \cdot t)_x \qquad (14)$$

und mit Gleichung (13)

$$c = f\left(\frac{\mathfrak{v} \cdot t}{\gamma \cdot \frac{dn_G}{dc}}\right)_x. \qquad (15)$$

Hieraus folgt unmittelbar, daß ein bestimmter c-Wert um so schneller erreicht wird, je kleiner $\frac{dn_G}{dc}$, d. h. je flacher die Isotherme ist. Bei größerem $\frac{dn_G}{dc}$ (steilere Isotherme) erfolgt eine entsprechende Konzentrationsänderung langsamer.

Es ergibt also sich folgendes Bild:

Die Isobaren sind gerade Linien durch den Koordinatenanfangspunkt und verlaufen um so steiler zur Zeitachse, je kleiner $\frac{dn_G}{dc}$ ist. Bei gekrümmter Isotherme werden die Isobaren mit zunehmender Konzentration immer steiler. Die höheren Konzentrationen schieben sich also gleichsam schneller durch die Schicht als die kleineren. Dies führt nun bei der Desorption, bei der die Punkte höherer Konzentration in Strömungsrichtung stets weiter vorn liegen, zu einer Verflachung der Isochronen und Isoplanen, und zwar muß diese demnach um so stärker sein, je länger die Desorptionszone in der Schicht verweilt, d. h. je länger die Schicht bzw. je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit ist.

Bei der Adsorption dagegen liegen die Punkte größerer Konzentration stets in Strömungsrichtung hinter denen kleinerer Konzentration; wenn auch ein Überholen physikalisch unmöglich ist, so wird doch der gesamte Anstieg der Adsorptionsisochronen auf ein sehr schmales Gebiet zusammengedrängt. Wie die Versuche zeigten, wurden diese Erwartungen auch bestätigt. Die Abhängigkeit der Form der Isoplanen[7]) von der Schichtlänge ist sowohl aus den Modellen (Fig. 1 a und b) wie auch aus ihrer Projektion auf die c—t-Ebene in Fig. 2 ersichtlich.

Fig. 3 zeigt mit größerer Strömungsgeschwindigkeit, sonst aber unter gleichen Bedingungen aufgenommene Isoplanen.

Die Kurven wurden bei 0° C an Schichtquerschnitten aufgenommen, die 18, 36, 54, 72, 108 und 144 cm vom Schichtanfang entfernt waren[8]). Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 4,26 bzw. 9,8 ccm NTP/sec.

Die Preisgabe der Annahme einer linearen Isotherme fand ihre Berechtigung außer in der Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der rechnerischen Überlegung auch in der Aufnahme der Isotherme selbst. Es ergab sich tatsächlich, daß diese bei 0° C und im Druckintervall von 0—100 mm Teildruck CO_2 bereits nicht mehr linear verläuft, sondern wie Fig. 4 und Fig. 5 zeigen, durch Gleichung (7) darzustellen ist, und zwar mit den Konstanten $a = 77$ und $b = 0{,}655$.

Um eine quantitative Aussage machen zu können, sei eine Desorptionsisoplane berechnet, wie sie unter Berücksichtigung der Isothermenkrümmung verlaufen müßte. Sämtliche anderen Effekte, die ihr Bild beeinflussen könnten, wie Diffusion, Verwirbelung usw. sind hierbei außer acht gelassen.

Die Rechnung erfolgt unter folgenden angenommenen Versuchsbedingungen:

Temperatur	0° C
Schichtlänge x	144 cm
Schichtquerschnitt	0,405 qcm
Schüttgewicht	0,36 g/ccm
Strömungsgeschwindigkeit G .	4,26 ccm NTP/sec.
CO_2-Konzentration c_0	90 mm Teildruck

Aus Gleichung (14) ergibt sich als einfache Näherungslösung der Isoplanen

$$x(c) = u.t \qquad (16)$$

und mit Gleichung (12):

$$c = \left(\frac{\gamma \cdot a \cdot b \cdot x}{\mathfrak{v} \cdot t}\right)^{\frac{1}{1-b}}. \qquad (17)$$

[7]) Die Übertragung unserer Schlußfolgerungen an den Isochronen auf die Isoplanen dürfte nach dem bisher Gesagten keine Schwierigkeiten machen.

[8]) Als Adsorptionsgefäß diente die bei Wicke a. a. O. S. 300 beschriebene Spirale.

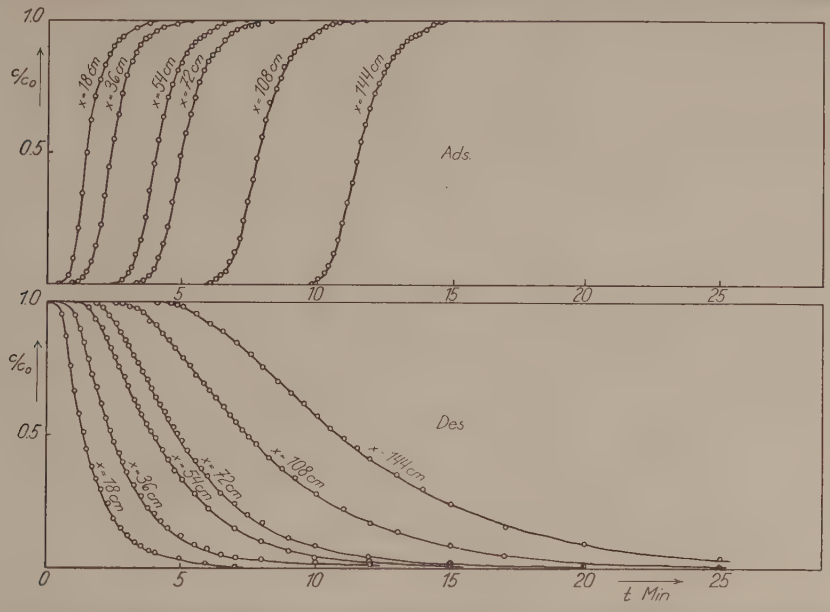


Fig. 2. Ad- und Desorptionsisoplanen, aufgenommen bei 0° C an verschiedenen Schichtquerschnitten. Strömungsgeschwindigkeit $G = 4{,}26$ ccm NTP/sec. $c/c_0 = 1$ bedeutet 90 mm Teildruck CO_2.

Unter Einsetzung der angenommenen Versuchsbedingungen erhalten wir

$$c = 4{,}84 \cdot \left(\frac{144}{t}\right)^{2{,}9}$$

oder

$$\frac{c}{c_0} = 4{,}84 \cdot \frac{760}{90} \cdot \left(\frac{144}{t}\right)^{2{,}9}$$

$$= 41 \cdot \left(\frac{144}{t}\right)^{2{,}9},$$

daraus ergibt sich

$$t = \frac{518}{\sqrt[2{,}9]{\frac{c}{c_0}}}.$$

In Tabelle I sind nun die Zeiten berechnet, in welchen die einzelnen Konzentrationen die 144 cm lange Schicht durchlaufen.

Tabelle I.

$\frac{c}{c_0}$	$\sqrt[2{,}9]{\frac{c}{c_0}}$	t (sec)	t (min)
1,0	1,0	518	8,65
0,9	0,964	538	8,95
0,8	0,925	561	9,35
0,7	0,886	585	9,75
0,6	0,837	620	10,33
0,5	0,787	659	10,98
0,4	0,737	710	11,85
0,3	0,659	786	13,1
0,2	0,574	903	15,05
0,1	0,452	1148	19,1
0,05	0,356	1455	24,3

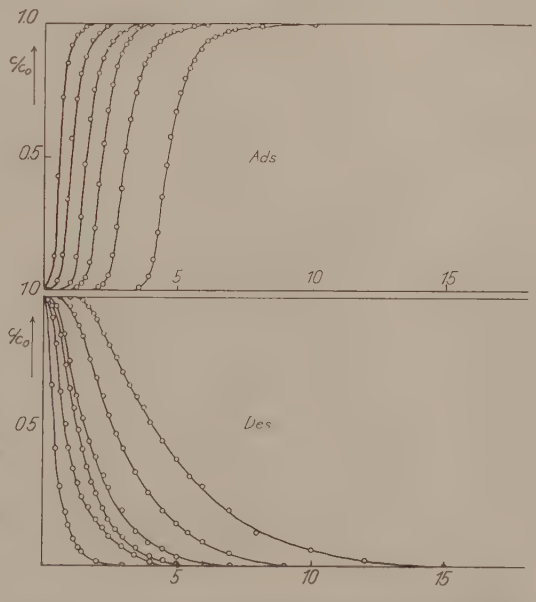


Fig. 3. Ad- und Desorptionskurven, Strömungsgeschwindigkeit $G = 9{,}8$ ccm NTP/sec; sonst wie Versuch Fig. 2.

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Fig. 6 mit einer unter gleichen Bedingungen gemessenen Isoplane verglichen. Wenn auch wegen der

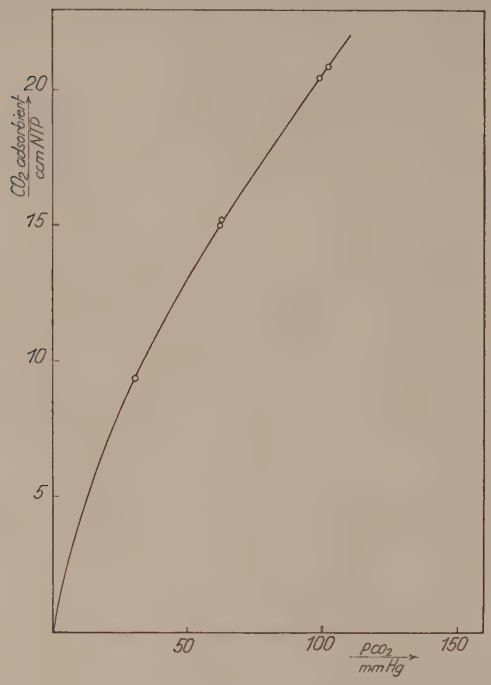


Fig. 4. 0° C-Isotherme für CO_2 an 1,04 g KA.

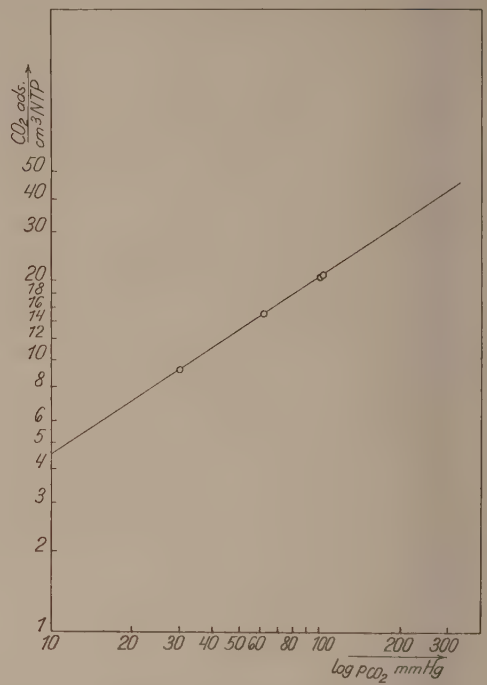


Fig. 5. 0° C-Isotherme für CO_2 an 1,04 g KA. Logarythmischer Maßstab.

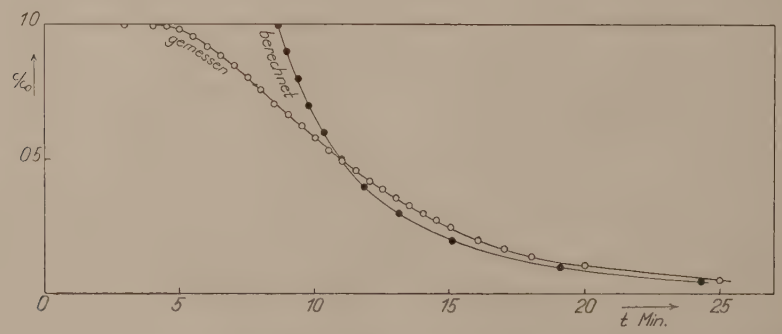


Fig. 6. Desorptions-Isoplane, berechnet aus der Krümmung der Isotherme bei 0° C, verglichen mit einer unter gleichen Bedingungen gemessenen Isoplane.

vereinfachten Rechnung noch keine völlige Übereinstimmung der Kurven erwartet werden konnte, so ist doch das Anschmiegen, besonders im Gebiete kleinerer Konzentrationen, deutlich zu erkennen.

Somit scheint die gekrümmte Isotherme zum mindesten die wesentliche Ursache für die bisher gefundene unsymmetrische Form der Desorptionsfläche zu sein.

Bei den Adsorptionsisoplanen fällt sowohl in Fig. 1a und b als auch in Fig. 2 auf, daß sie gleichfalls nicht ganz symmetrisch verlaufen, sondern im Gebiete größerer Konzentrationen eine zeitliche Verzögerung erfahren, also auch hier offenbar eine Zurückhaltung des Trägergases erfolgt.

Da uns die Preisgabe der Linearität der Isotherme zu keiner Erklärung dieser Unsymmetrie

geführt hat, wollen wir nunmehr auch die Annahme einer momentanen Gleichgewichtseinstellung fallen lassen. Jetzt möge gelten:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \mp \frac{\partial n_G}{\partial t}.$$

Die Diskussion dieses Falles wird von E. Wicke in einer später erscheinenden Arbeit ausführlich erfolgen. Hier sei kurz vorweggenommen, daß sich die Unsymmetrie der Adsorptionskurve grundsätzlich durch eine Nichteinstellung des Gleichgewichtes erklären läßt.

2. Die Sorptionsflächen bei linearer Isotherme.

Um die Richtigkeit der Schlußfolgerungen des vorhergehenden Abschnitts zu prüfen, waren Isoplanen im Gebiete einer linearen Adsorptionsisotherme aufzunehmen.

Eine bei 100° C an 120 g KA mit CO_2 aufgenommene Isotherme ist in Fig. 7 wiedergegeben. Sie kann im Meßbereich (0—100 mm Teildruck CO_2) wenigstens als annähernd linear angesprochen werden.

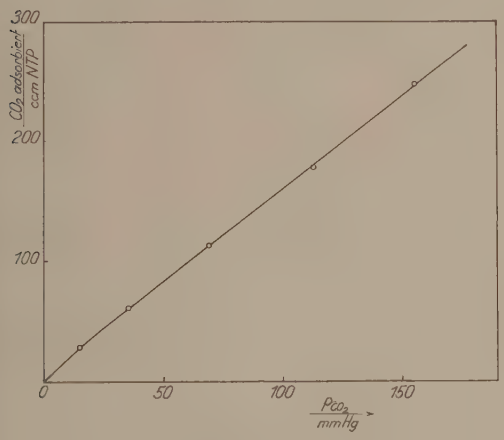


Fig. 7. 100° C-Isotherme für CO_2 an 120 g KA.

Die Aufnahme der Isotherme ist aus Tabelle II ersichtlich. Das schädliche Volumen (einschl. des Porenvolumens der Kohle) wurde mit Wasserstoff volumenometrisch zu 440 ccm ermittelt.

Tabelle II.

zugegeben CO_2 (ccmNTP)	Gleichgewichtsdruck p (mm Hg)	Rest CO_2 im Gas (ccmNTP)	CO_2 adsorbiert (ccmNTP)	p/c adsorbiert
34,6	14,6	6,15	28,45	0,51
75,6	35,0	14,8	60,8	0,575
145,0	68,4	29,0	116,0	0,585
225,0	112,5	48,0	177,0	0,63
310,0	145,7	65,5	244,5	0,63

Zur Aufnahme der Isoplanen war wegen der viel geringeren Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei 100° C im Vergleich zu der bei 0° C eine größere Menge Adsorbens im Adsorptionsrohr vorzulegen. Angewandt wurde ein zur Spirale gebogenes Glasrohr von 280 cm Länge und 8 mm lichter Weite, welches 43 g Adsorbens enthielt und während der Messung in einem Dampfbad auf 100° C geheizt wurde. Die Isoplanen wurden mit dem gleichen Gasgemisch wie in den vorhergehenden Messungen bei einer Strömungsgeschwindigkeit G = 0,53 ccm NTP/sec aufgenommen.

Wie Fig. 8 zeigt, verläuft die Desorptionskurve auch hier noch flacher als die Adsorptionskurve, doch zeigt sie einen wesentlichen Unterschied gegenüber den Desorptionskurven bei 0° C — sie ist weitgehend symmetrisch. Dieses experimentelle Ergebnis entspricht völlig den auf Grund der vorhergegangenen Überlegungen gestellten Erwartungen.

Somit ist eindeutig bewiesen, daß die Krümmung der Isotherme tatsächlich die al-

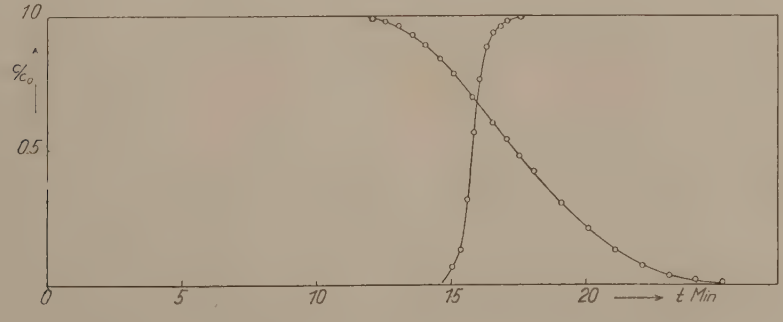


Fig. 8. Ad- und Desorptionsisoplane, aufgenommen bei 100° C.

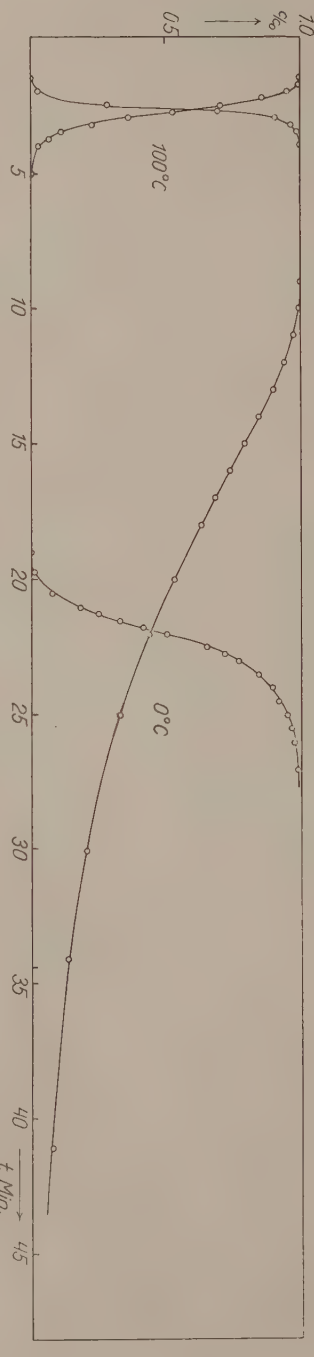


Fig. 9. Vergleichsweise aufgenommene Isoplanen bei 0° und 100° C. Die übrigen Versuchsbedingungen sind für beide Isoplanenpaare die gleichen.

leinige Ursache für die Unsymmetrie der Desorptionsfläche ist[9]).

Um den Unterschied der Isoplanen bei 0° und 100° C unter einheitlichen Bedingungen noch einmal deutlich sichtbar zu machen, wurden mit der oben beschriebenen 280-cm-Spirale zwei Messungen bei den beiden Temperaturen, sonst aber unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 4,2 ccm NTP/sec (sie ist so hoch gewählt worden, um ein noch weiteres Ausrecken der Desorptionskurve bei 0° C zu vermeiden).

Die aufgenommenen Isoplanen zeigt Fig. 9. Die sofort auffallende verschiedene Steilheit zwischen den beiden Kurvenpaaren sowie die zeitliche Verschiedenheit der Halbwertspunkte beruht auf der viel kleineren Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei 100° C und ist für unsere Betrachtungen belanglos. Wesentlich ist nur das verschiedene Verhältnis der Steilheit von Ad- und Desorptionskurve und vor allem die viel stärker ausgeprägte Unsymmetrie der Desorptionskurve im 0° C-Versuch.

IV. Der Einfluß von Strömungseffekten auf die Sorptionsflächen.

In der Form der Isotherme wie auch in der Sorptionsgeschwindigkeit haben wir zwar die Ursachen für die Unsymmetrie sowohl der Ad- wie auch der Desorptionskurven gefunden, nicht aber durch sie die verschiedene Steilheit beider Kurven zu erklären vermocht.

Es sei im folgenden untersucht, ob und wieweit es Strömungseffekte sein können, die ein Verflachen der Desorptionskurven im Vergleich zu den Adsorptionskurven bewirken. Die Form der Strömung an Hand Reynold'scher Zahlen ist bereits von Wicke[10]) diskutiert worden. Es wurde dabei festgestellt, daß in Adsorbern etwa von der hier verwandten Art eine Art Übergangszustand laminar-turbulent herrscht.

1. Vollkommen gleichmäßige Strömung (homogene Schichtquerschnitte).

a) Rohr ohne Schüttgut.

Wir denken uns zunächst als Adsorptionsgefäß ein leeres, glattes Rohr. Die Adsorptionsversuche werden nun infolge des Fehlens eines Adsorbens bloß eine „Verdrängung" bewirken, d. h. in dem der Adsorption entsprechenden Fall

[9]) Um diesen Effekt als „Zurückhaltung" des Adsorbats deuten zu können, sei auf ein anschauliches Beispiel hingewiesen: Bei extremer Krümmung der Isotherme (Grenzfall: die Isotherme mündet nahezu senkrecht in die *c*-Achse) läßt sich das Adsorbat überhaupt nicht mit Trägergas ausspülen. Beispielsweise ist es praktisch unmöglich, bei etwa — 190° C an Kohle adsorbierte Luft mit strömendem He oder H_2 zu entfernen.

[10]) Vgl. E. Wicke, Chemie-Ing. Bd. III/3 (Leipzig 1940), S. 165.

wird reines Trägergas durch das Gasgemisch und umgekehrt entsprechend der Desorption Gasgemisch durch reines Trägergas verdrängt werden. In beiden Fällen wird ein CO_2-Konzentrationsgefälle durch die Schicht wandern und sich durch Längsdiffusion im Laufe der Zeit immer stärker verflachen. Da das Gefälle in beiden Fällen gleich groß ist (die Richtung spielt verständlicherweise keine Rolle) wird bei gleicher Schichtlänge und gleicher Strömungsgeschwindigkeit auch die Verflachung gleich groß sein. Nun spielt beim Verdrängungsversuch noch ein zweiter Effekt eine Rolle, und zwar die Ausbildung einer langsamer strömenden Reibungsgrenzschicht an den Rohrwänden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases nimmt infolge innerer Reibung in der Nähe der Oberfläche senkrecht zu dieser ab. Im Falle der „Adsorption" erfolgt nun der Durchbruch der vollen CO_2-Konzentration im Strömungskern entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit verhältnismäßig rasch, während in der Grenzschicht immer noch Trägergas bzw. Gasgemisch kleiner CO_2-Konzentration zurückgehalten und erst nach und nach ausgespült wird.

Den analogen Vorgang haben wir bei dem der Desorption entsprechenden Fall. Hier wird CO_2 zurückgehalten und mit der Zeit dem schnell durchgebrochenen Trägergas nachgeliefert. Die durch diese Zurückhaltung bedingte Unsymmetrie der Isoplanen muß aber zwangsläufig für beide Fälle die gleiche sein.

Die in Fig. 10 abgebildeten Isoplanen, die an einem 150 cm langen und 1,4 cm weiten leeren Glasrohr bei ca. 20° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,8 ccm NTP/sec aufgenommen wurden, bestätigen die oben gezogene Schlußfolgerung.

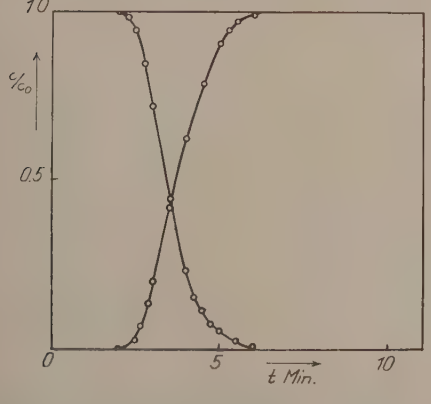


Fig. 10. Verdrängungs-Isoplanen, aufgenommen an leerem Glasrohr.

b) Rohr mit nichtadsorbierendem Schüttgut gleicher Korngröße.

Nun denken wir uns das Rohr mit einem nichtadsorbierenden Schüttgut gefüllt, und zwar mögen es Kugeln gleicher Größe sein. Ist das Verhältnis von Rohr- zu Kugeldurchmesser hinreichend groß, so können wir jeden beliebigen Rohrquerschnitt bezüglich des Strömungswiderstandes auch hier als homogen betrachten (die immer vorhandene Inhomogenität unmittelbar an der Rohrwand wollen wir vernachlässigen) und somit die aus den Versuchen mit leerem Rohr gezogene Schlußfolgerung auf diesen Fall übertragen.

Durch die Verkleinerung des mittleren freien Querschnitts wird zwar die Ausbildung der Reibungsgrenzschicht zurückgedrängt und damit die Unsymmetrie der Kurven verkleinert, jedoch für beide Kurven in gleichem Maße. Jedenfalls läßt sich die bei den Sorptionsversuchen aufgetretene verschiedene Steilheit der Isoplanen durch Ursachen dieser Art nicht erklären.

2. Ungleichförmige Strömung (inhomogene Schichtquerschnitte).

a) Rohr mit nichtadsorbierendem Schüttgut verschiedener Korngröße.

Wir füllen unser Rohr mit nichtadsorbierenden Kugeln verschiedener Größe. Dadurch wird die Homogenität der Querschnitte aufgegeben, und es werden sich durch Schüttgebiete einer lockereren Packung (Anhäufung großer Kugeln) bevorzugte, schnelldurchströmte Kanäle ausbilden, während an dichter gepackten Stellen (Anhäufung kleiner Kugeln) der Gasstrom gestaut und somit zurückgehalten wird[11]). Dieser Effekt entspricht formal einer verstärkten Längsdiffusion, da er bezogen auf eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit einen Vor- bzw. Rücktransport von Gasteilchen bewirkt.

Aber auch dieser Effekt führt zu keiner Klärung unseres Problems, denn die durch ihn hervorgerufene Verflachung der Isoplanen muß für beide Verdrängungsfälle die gleiche sein.

b) Rohr mit adsorbierendem Schüttgut verschiedener Korngröße.

α) Einfluß des Sorptionsvorganges auf die Strömung. Wir ersetzen das aus ungleichen Kugeln bestehende Schüttgut durch unsere Kohlekörner. An der Form des Schüttgutes hat

[11]) Über die Bedeutung solcher Kanalbildungen bei sonstigen technischen Prozessen, bei denen Schüttgüter von Gasen durchströmt werden (Schachtöfen u. dgl.), vgl. H. Wendeborn, Chemie-Ing. Bd. III/5 (Leipzig 1940), S. 317.

sich dabei prinzipiell nichts geändert, denn die Packung mit Kugeln verschiedener Größe kann ja als Idealisierung der Packung unserer ungleichförmigen, kantigen Kohlekörner betrachtet werden[12]). Die Form der Kohle kann somit nicht Ursache des zu klärenden Effektes sein.

Nun bliebe noch zu untersuchen, ob und wieweit der Sorptionsvorgang selbst die Strömung beeinflußt.

Untersuchungen von L. Prandtl und Mitarbeitern[13]) haben gezeigt, daß die Verwirbelung eines aus einer Düse herausströmenden Gases verhindert wird, wenn man dauernd die an den Wänden haftende Grenzschicht absaugt. Ein derartiger Versuch ist in Fig. 11a und b abgebildet[14]). Denken wir uns statt der gewölbten Düsenwände

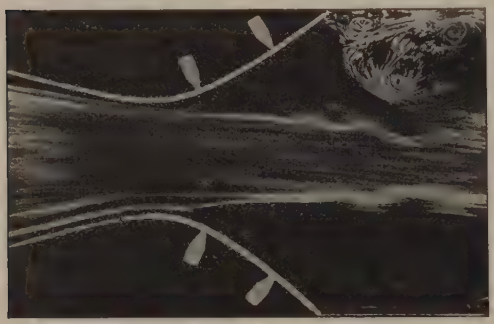


Fig. 11a. Strömung in einem sich stark erweiternden Kanal.

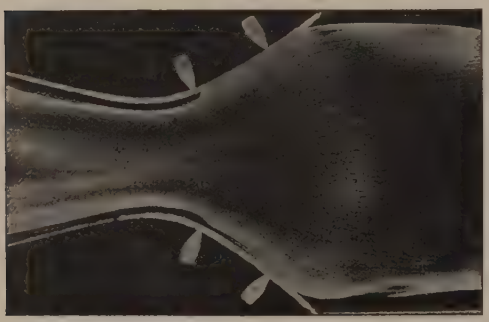


Fig. 11b. Absaugen der Grenzschicht an beiden Kanalwänden (Strömung wie bisher von links nach rechts).

[12]) Versuche mit inaktivierten Kohlekörnern (KA paraffiniert) und solche mit ungleichen Glasperlen zeigten ein qualitativ gleiches Ergebnis.

[13]) Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aerodynamik Bd. II (Berlin 1931), S. 95.

[14]) Die Fig. 11a und b, sowie die nachfolgenden Fig. 15a und b sind dem vorstehend zitierten Werk entnommen.

unsere Kohleoberflächen und statt der Absaugöffnungen die Mündungen der Makroporen, so entspräche möglicherweise der am Strömungsmodell veranschaulichte Versuch dem tatsächlichen Strömungsbild zwischen unseren Kohlekörnern, und zwar in Fig. 11b der Adsorption, bei der ja dauernd ein Teil der Grenzschicht in die Körner „hineingesaugt" wird, und in Fig. 11a der Desorption, denn es ist anzunehmen, daß ein Herausdiffundieren des CO_2 aus den Körnern zumindest die Verwirbelung nicht hindert. Ist dieses der Fall, so hätten wir hierin eine Ursache für eine Verschiedenheit der Strömungsform bei Ad- und Desorption und in dieser vielleicht auch die Ursache für die verschiedene Steilheit der Sorptionsflächen gefunden.

β) Versuche über das Verhalten des Druckabfalles bei der Ad- und Desorption. Es gilt nunmehr zu beweisen, daß tatsächlich die auf die Prandtl'schen Versuche gestützte Vermutung zutrifft.

Die durch diesen Effekt hervorgerufene Änderung des Strömungszustandes muß zwangsläufig auch eine Änderung des Druckabfalles längs der Schicht bewirken. Eine solche ist einer Messung leicht zugänglich. Mit der aus Fig. 12 ersichtlichen

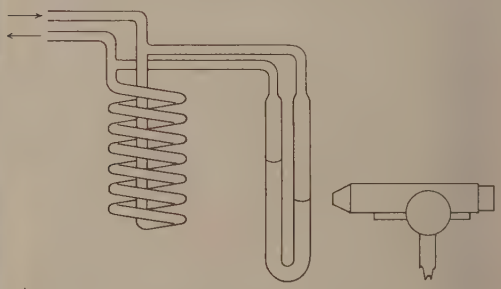


Fig. 12. Versuchsanordnung zur Messung des Druckabfalles längs der Schicht.

Anordnung (Adsorptionsspirale und Paraffinölmanometer mit Kathetometerablesung) wurde er längs der ganzen Schicht gemessen. Das Ergebnis ist in Fig. 13 wiedergegeben. Der Druckanstieg bei der Adsorption wie der Abfall bei der Desorption sind so zu erklären, daß im ersten Fall durch Adsorption des CO_2 die Gasvolumengeschwindigkeit in der Schicht auf die von reinem N_2 verringert wird und erst im Laufe der Zeit durch das Vordringen des CO_2 in der Schicht auf den vollen Wert des Gasgemisches steigt. Entsprechend verhält es sich bei der Desorption. Hier sinkt die Volumengeschwindigkeit in der Schicht vom Werte des Gasgemisches auf den von reinem N_2

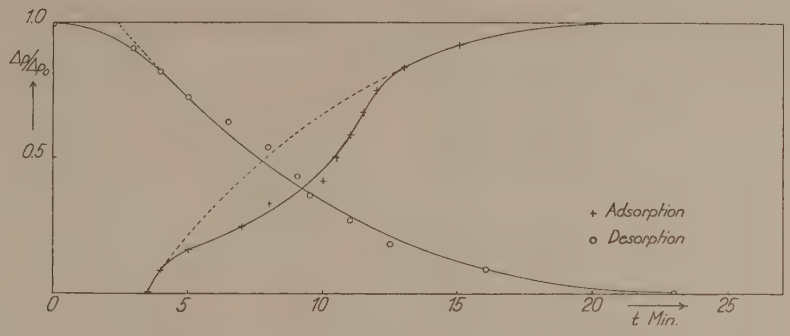


Fig. 13. Verlauf des Druckabfalles längs der Schicht bei der Ad- und Desorption.

herab. Auffallend aber ist die Form des Druckverlaufs bei der Adsorption. Aus dem An- und Auslauf der Kurve ließe sich die gestrichelt wiedergegebene Form extrapolieren, welche in Analogie zur Desorptionskurve steht (wenn man den Anlauf der letzteren durch Gaseintrittseffekte als verformt annimmt und ihn nach der gestrichelten Kurve hin extrapoliert). Für ihre Realität spricht auch das Zusammenfallen der Halbwertspunkte. Diese Kurve würde demnach den Verlauf des Druckabfalles, wie er ohne Beeinflussung der Strömung durch Absaugen der Grenzschicht verlaufen würde, wiedergeben. Die eigenartige Ausbuchtung scheint somit tatsächlich ein Beweis für eine verschiedene Strömungsform in den beiden Sorptionsfällen zu sein.

γ) Versuche zum Nachweis einer durch Verwirbelung verstärkten Längsdiffusion. Es soll nun im folgenden untersucht werden, wie sich die Verschiedenheit der Strömungsform auf die Gestalt der Sorptionsflächen auswirkt.

Die nächstliegende Annahme für die Ursache der verschiedenen Steilheit der Isoplanen bei linearer Isotherme war die einer scheinbaren Verstärkung der Längsdiffusion bei der Desorption, etwa dadurch hervorgerufen, daß entweder aus den Kornzwischenräumen Gas von noch verhältnismäßig großer Konzentration durch Wirbel entgegen der Strömung nach Gebieten schon kleinerer Konzentration transportiert wird, oder aber dadurch, daß die an einem Korn entstandenen Wirbel an den nächst vorderen Körnern neue Wirbel induzieren und so fort.

Aus den in Fig. 8 wiedergegebenen Isoplanen läßt sich für die Ad- wie für die Desorption ein Diffusionskoeffizient (CO_2 und N_2) berechnen, und zwar erhalten wir: D (ads) = 0,225 qcm/sec und D (des) = 7,3 qcm/sec[15]). Demnach ist D (des) rund 30mal so groß wie D (ads) (der normale Diffusionskoeffizient beträgt nach Landolt-Börnstein bei 0° C und 760 mm 0,14 qcm/sec).

Formal ließe sich das Ergebnis in der Tat so deuten, als ob eine scheinbare Verstärkung der Längsdiffusion stattgefunden habe. In diesem Falle müßte durch eine Ausschaltung des Wirbeltransportes der Effekt, d. h. die unterschiedliche Steilheit der Ad- und Desorptionsisoplanen, zum Verschwinden zu bringen sein.

Eine derartige Ausschaltung ist in der Tat sehr einfach experimentell zu verwirklichen, indem man zur Verhinderung oder wenigstens zur Verminderung eines Wirbeltransports durch engporige Zwischenlagen die Kohlekörner in der Schicht voneinander trennt.

Ein Isoplanenpaar wurde mit einer so unterteilten Schicht aufgenommen, d. h. Kohleschichten von einer Kornlänge (3—4 mm) wurden durch eine 0,5—1 cm lange Schicht von kleinen Glasperlen (1 mm ⌀) voneinander getrennt. Versuchsbedingungen waren: 100° C, Strömungsgeschwindigkeit G = 0,52 ccm NTP/sec. 100 mm Teildruck CO_2, 43 g KA. Fig. 14 zeigt uns dieses Kurvenpaar, verglichen mit Isoplanen, die unter gleichen Bedingungen, aber mit nicht unterteilter Kohleschicht aufgenommen wurden.

Die beiden Kurvenpaare zeigen keinen Unterschied in der Form. (Der zeitliche Unterschied beruht auf der Verlängerung der Schicht durch die Zwischenlagen.) Versuche, bei denen die Unterteilung einmal mit Glaswolle, ein zweites Mal mit ca. 0,5 cm langen Glaskapillaren, die den Querschnitt des Rohres gerade ausfüllten, vorgenommen wurde, zeigten das gleiche Ergebnis. Die übereinstimmenden Meßresultate und die Unvorstellbarkeit einer nicht einmal verhinderten Wirbelfortpflanzung durch ein so enges

[15]) Berechnung von D nach den von Wicke für die Ad- und Desorption abgeleiteten Gleichungen siehe a. a. O. S. 307.

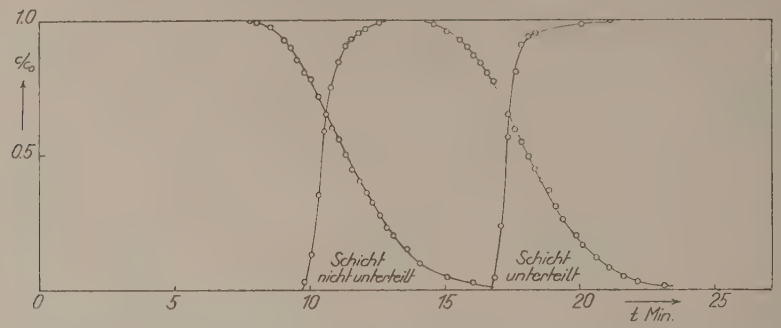


Fig. 14. Isoplanen mit nicht unterteilter bzw. unterteilter Schicht, aufgenommen bei 100° C. Die Unterteilung erfolgte durch 0,5 cm lange Zwischenlagen von Glasperlen (⌀ = 1 mm).

Kugelhaufwerk, wie es durch die Perlen gebildet wird, oder durch eine kapillare Drosselung zwingen uns die Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Ursache der Kurvenverflachung bei der Desorption nicht eine durch Wirbeltransport verstärkte Längsdiffusion sein kann.

δ) Einfluß strömungsfreier Staugebiete bei der Desorption. Wie die in Fig. 11a und b wiedergegebenen Versuche, sowie die Überlegungen auf S. 166 zeigen, schmiegt sich die Strömung bei der Adsorption an die Kornoberflächen an. Bei der verwirbelten Strömung der Desorption dagegen bilden sich, wie die Figuren deutlich zeigen, an den Kornoberflächen strömungsfreie Staugebiete aus[16]), durch welche das Adsorbat, um in den eigentlichen Gasraum zu gelangen, einen vergleichsweise langen Weg durch Diffusion zurücklegen muß, so daß an diesen Stellen die Entleerung des Adsorbens langsamer erfolgt als an den unmittelbar der Strömung ausgesetzten Stellen. Auf diese Weise kommt, wie bereits eingangs allgemein bemerkt wurde, in der Tat eine Zurückhaltung des Adsorbats und damit eine Verflachung der Isoplanen und Isochronen zustande. Fig. 15a und b sollen zeigen, daß die Ausbildung strömungsfreier Staugebiete nicht nur an Düsen, sondern auch an einseitig begrenzter Strömung auftritt. Während links die laminare Strömung sich der ganzen Oberfläche anschmiegt, ist rechts ein strömungsloses Gebiet inmitten der Wirbel durch die kleinen, hellen Punkte deutlich zu erkennen.

Nunmehr galt es, einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme zu erbringen. Wir wählen die Bedingungen so, daß sich Staugebiete an bestimmten Stellen des Schüttgutes nicht dauernd ausbilden können. Dieses läßt sich offenbar dadurch erreichen, daß während der Ad- wie auch der Desorption die Kohlekörner stark durcheinander geschüttelt werden. Denn selbst für den Fall, daß sich auch jetzt Staugebiete

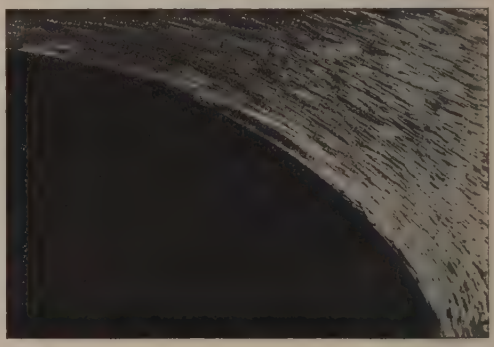


Fig. 15a. Wirbelfreie Strömung längs einer festen Oberfläche.

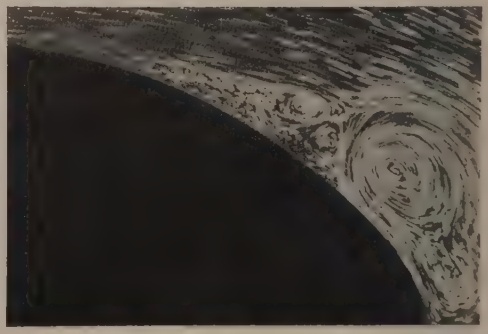


Fig. 15b. Wirbelablösung aus der Grenzschicht an der festen Oberfläche.

[16]) Diese können mit den sog. „toten Wasser" verglichen werden, wie man sie an Uferausbuchtungen schnell strömender Flüsse oder Bäche beobachten kann.

vorübergehend an bestimmten Stellen ausbilden, werden diese durch das Durcheinanderschütteln dauernd an andere Stellen der Oberfläche der Körner verlegt, so daß an diesen keine Zurückhaltung des Adsorbats mehr möglich ist.

Die zu den fraglichen Versuchen benutzte Apparatur ist auf Fig. 16 schematisch dargestellt. Das Adsorptionsgefäß A bestand aus vier 60 cm langen und 1,6 cm weiten Glasröhren R, die von einem 6 cm weiten Glasrohr G umgeben waren und an den Enden von je einem Gummistopfen St gehalten wurden. Sie waren etwa bis zur Hälfte mit KA beschickt und wurden durch U-förmige Verbindungsstücke so aneinander geschlossen, daß das Gasgemisch bei E eintrat und alle Röhren hintereinander durchströmte. Mit Wasserdampf, der zwischen ihnen und dem Außenrohr strömte, wurden sie auf 100° C geheizt. Das ganze Adsorptionsgefäß war am Ende einer um eine Achse schwenkbaren Brücke befestigt und wurde mittels Motor M und Exzenterscheibe Sch, die am anderen Ende der Brücke angriff, auf- und abgeschüttelt. Die Schüttelgeschwindigkeit betrug ca. 3 volle Schwingungen pro Sekunde bei einer Amplitude von etwa 5 cm. Die Stöße genügten, um die gesamte Kohle über den ganzen Querschnitt tanzen zu lassen. Um bei geringer Schräglage des Adsorptionsgefäßes ein Stauen der Körner am Ende eines Rohres zu vermeiden, waren an den mit N bezeichneten Stellen die Rohre in je 10 cm Abstand durch kleine Siebeinsätze unterteilt, die eine dauernd gleichmäßige Verteilung der Kohle bewirkten. Die Versuchsbedingungen waren:

Meßtemperatur	100° C
Gasvolumengeschwindigkeit G	0,52 ccm NTP/sec
CO_2-Konzentration c_0	100 mm Teildruck
Menge KA	60 g

Der Versuch wurde einmal mit liegendem und geschütteltem und ein zweites Mal mit ruhendem, senkrecht stehenden Rohr[17]) ausgeführt. In Tabelle III und Fig. 17 sind die Meßergebnisse bei geschütteltem, und in Tab. IV und Fig. 18 bei stehendem, nicht geschüttelten Rohr wiedergegeben. Allerdings sind die beiden Kurvenpaare

[17]) Wenn wir das Rohr, ohne es zu schütteln, in waagerechter Lage halten, so hat das Gasgemisch über den nur das halbe Rohr ausfüllenden Kohlekörnern Raum genug, um ungehindert durch das Rohr zu streichen. Der zeitbestimmende Vorgang sowohl bei der Ad- wie bei der Desorption muß in diesem Fall die Querdiffusion der CO_2-Moleküle aus dem freien Gasraum zur Schichtoberfläche und naturgemäß in beiden Fällen gleich sein, was auch durch einen besonderen Versuch bestätigt wurde.

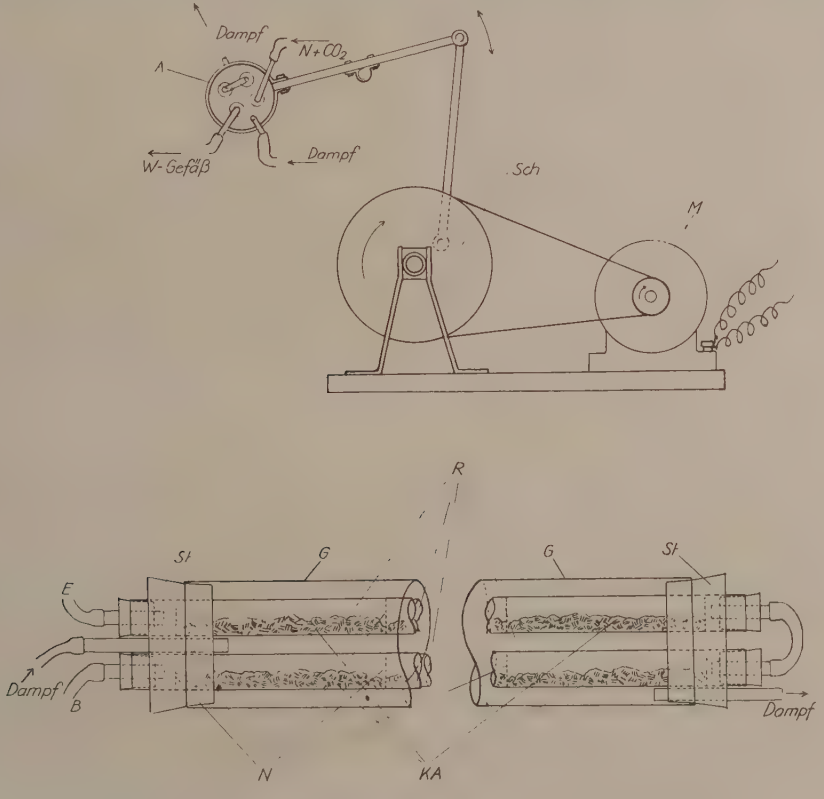


Fig. 16. Adsorptionsgefäß und Apparatur zu den Schüttelversuchen.

Tabelle III (mit Schütteln).

Zeit min	sec	Adsorption Ausschlag Skalentl.	Adsorption c/c_0	Desorption Ausschlag Skalentl.	Desorption c/c_0
1		0	0	48	1,0
5		0	0	48	1,0
10		0	0	48	1,0
15		0	0	48	1,0
20		0	0	48	1,0
25		0	0	48	1,0
26		2	0,04	45	0,935
30		3	0,06	43,5	0,905
27		4	0,085	41	0,835
30		5	0,105	38,5	0,8
28		7	0,145	36	0,75
30		9	0,19	33	0,69
29		12	0,25	31	0,645
30		14	0,29	28,5	0,595
30		17	0,35	26	0,54
30		19,5	0,405	24	0,5
31		23	0,47	21,5	0,45
30		25,5	0,53		
32		28	0,585		
30		30,5	0,635	15,5	0,32
33		33	0,685	14	0,29
30		35	0,73	12,5	0,26
34		37	0,77	10,5	0,22
30		39	0,81	1	0,19
35		41	0,835	7,5	0,155
30		41,5	0,865	6	0,125
36		42,5	0,885	5,5	0,115
30		44,0	0,915		
37		46	0,955	3,5	0,075
30		46,5	0,97		
38		46,5	0,97	2	0,04
30		47	0,98		
39		47,5	0,99		
40		48	1,0	0	0

Tabelle IV (ohne Schütteln).

Zeit min	sec	Adsorption Ausschlag Skalentl.	Adsorption c/c_0	Desorption Ausschlag Skalentl.	Desorption c/c_0
1		0	0	89	1,0
15		0	0	89	1,0
20		0	0	89	1,0
25		0	0	88,5	0,995
26		0	0	86,5	0,97
27		0,5	0,005	83,5	0,94
30		1,5	0,02	81	0,91
28		4	0,045	78,5	0,88
30		9	0,105	75,5	0,85
29		17	0,195	72,5	0,815
30		30,5	0,25	69	0,775
30		45,5	0,52	65	0,73
30		59,5	0,675	62	0,695
31		70,5	0,8	58,5	0,655
30		77	0,875		
32		81,5	0,925	51	0,575
30		83,5	0,95		
33		85	0,965	44	0,495
30		86	0,975		
34		86,8	0,985	37	0,415
35		87,5	0,995	30,5	0,34
37		88	1,0	19	0,215
38				14,5	0,165
39				11	0,125
40				8	0,09
42				3,5	0,04
45				0,5	0,005
50				0	0

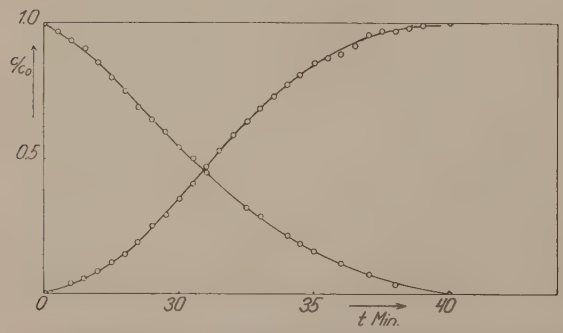


Fig. 17. Ad- und Desorptionsisoplane, aufgenommen bei 100° C mit geschütteltem Adsorptionsrohr.

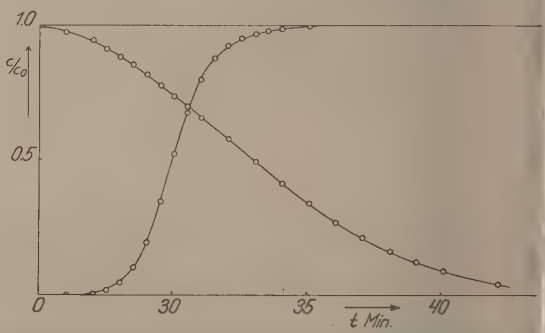


Fig. 18. Ad- und Desorptionsisoplane, aufgenommen bei 100° C mit nicht geschütteltem Adsorptionsrohr.

Ad- und Desorptionskurve erreicht worden, und damit dürfte wohl der Beweis erbracht sein, daß die Annahme des Einflusses strömungsfreier Staugebiete auf die Form der Sorptionflächen zu

nicht quantitativ miteinander vergleichbar, da durch das Schütteln verständlicherweise die scheinbare Längsdiffusion verstärkt und dadurch ein beiderseitiges Verflachen der Isoplanen in Fig. 17 bewirkt wird.

Jedoch ist qualitativ in der Tat durch das Schütteln der Körner die gleiche Steilheit von

Recht besteht. Einen weiteren Hinweis für die Richtigkeit unserer Vorstellungen gibt uns folgende Überlegung: Ist unsere Annahme richtig, so müssen in jedem Fall, bei dem eine Wirbelbildung und damit die Ausbildung der Staugebiete verringert wird, Ad- und Desorptionsisoplane sich einander ähnlicher werden.

Eine derartige Verringerung wird nun durch eine Verengung der Kornzwischenräume bewirkt, was durch Wahl eines feinkörnigeren Adsorbens erreicht werden kann. Demnach müßten die Ad- und Desorptionsisoplanen sich um so ähnlicher werden, je feinkörnigeres Adsorbens gewählt wird. Dieses ist auch, wie Versuche zeigen, tatsächlich der Fall.

In Fig. 19a und b sind Isoplanen abgebildet, die mit Kohlekörnern von 3 mm bzw. 1 mm ⌀ aufgenommen wurden. Versuchsbedingungen waren in beiden Fällen 100° C und $G = 0{,}51$ ccm NTP/sec. Die Menge des Adsorbens war so gewählt worden, daß sich die Adsorptionsisoplanen zur Deckung bringen und der Unterschied der Desorptionsisoplanen damit vergleichbar wird.

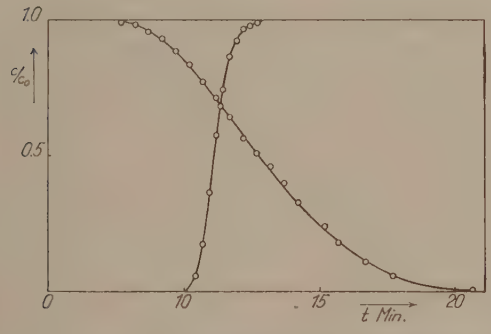


Fig. 19a. Ad- und Desorptionsisoplane, aufgenommen bei 100° C an KA (Körner ca. 3 mm ⌀).

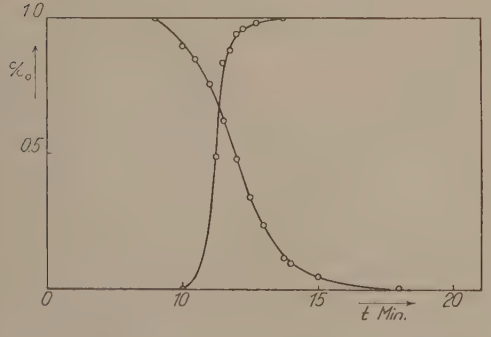


Fig. 19b. Ad- und Desorptionskurve, aufgenommen bei 100° C an KA (Körner zerkleinert auf ca. 1 mm ⌀).

Wir können nunmehr folgende allgemeine Schlußfolgerung ziehen: Im Gebiete einer nahezu linearen Isotherme beruht der Unterschied in der Form der Sorptionsflächen auf einer Zurückhaltung des Adsorbats durch Unterschiede der Strömungsform des Gasgemisches in der Schicht, d. h. auf dem Fehlen einer Wirbelbildung während der Adsorption.

Damit dürfte die Ursache der letzten Formverschiedenheit von Ad- und Desorptionsflächen im wesentlichen geklärt sein; einer etwas eingehenderen theoretischen Behandlung der einzelnen hier in Frage kommenden Teilvorgänge wird eine spätere Arbeit gewidmet sein.

V. Zusammenfassung.

Die schon bekannte, aber noch nicht erklärte Verschiedenheit zwischen Ad- und Desorptionsfläche wird auf ihre Ursachen hin untersucht.

Die Annahme einer verschiedenen Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit wird durch statische Sorptionsversuche widerlegt.

Die unsymmetrische Verzerrung der Desorptionsflächen bei 0° C findet in erster Linie ihre Erklärung in der Beeinflussung des Konzentrationsgefälles in der Schicht durch die Krümmung der Isotherme. Die Wanderungsgeschwindigkeit konstanter Konzentrationswerte durch die Schicht wächst mit steigender Konzentration.

Die leicht unsymmetrische Krümmung der Adsorptionsfläche beruht dagegen hauptsächlich auf einer Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung durch zu schnellen Konzentrationswechsel in der Schicht.

Desorptionsisoplanen, welche im Gebiet einer annähernd linearen Isotherme aufgenommen werden, zeigen einen weitgehend symmetrischen Verlauf.

Die auch bei linearer Isotherme vorhandene verschiedene Steilheit von Ad- und Desorptionsfläche wird auf einen hydrodynamischen Effekt zurückgeführt, und zwar auf die Ausbildung einer wirbelfreien Strömung durch Ansaugen der Grenzschicht bei der Adsorption, während bei der Desorption eine Verwirbelung eintritt und sich strömungsfreie Staugebiete ausbilden, durch die das Adsorbat nur langsam hindurchdiffundiert.

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua. III.

Zur Thermodynamik der inneren Reibung.

Von H. Umstätter (Ploesti, Rumänien). (Eingegangen am 4. Januar 1940)

Vor einiger Zeit wurde in einer gleichnamigen Arbeit eine Beziehung zwischen Viskosität und Schergeschwindigkeit behandelt[1]). Das Ergebnis war, daß sich Tangentialstörungen mit endlicher Geschwindigkeit, senkrecht zur Ebene der Tangentialverschiebung, in Form einer kompressionslosen Scherungswelle fortpflanzen. Hierbei werden die vom Störungsherd entfernten Schichten in einer zeitlichen Aufeinanderfolge von der Störung erfaßt. Die dadurch hervorgerufenen inneren Spannungen werden durch die Maxwellsche Spannungsgleichung beschrieben[2]):

$$F = E\tau\, ds/dt + C\cdot e^{-t/\tau}, \qquad (1)$$

worin F = Scherspannung, E = Scherelastizität, τ = Relaxationsdauer, ds/dt = Schergeschwindigkeit, C = eine Integrationskonstante von der Dimension einer Scherspannung und t die Zeit vom Beginn der Verformung bedeuten. Diese Gleichung gilt streng nur für zweidimensionale Kontinua, oder solche, bei denen von einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Scherungswelle abgesehen werden darf. In einem räumlichen Kontinuum mit endlicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Scherungswelle datiert der Beginn der Zeitrechnung in jeder einzelnen Schicht um so viel später, je weiter diese vom Störungsherd entfernt liegt. Es hat demnach jede einzelne Schicht ihre eigene Zeitrechnung. Um zu einer vom Bezugssystem unabhängigen Zeitrechnung zu gelangen, muß man eine Lorentz-Transformation der Zeit vornehmen[3]). Diese ist folgende

$$t' = \frac{t(1-v/c)}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \qquad (2)$$

worin v = Schergeschwindigkeit, c = Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Scherungswelle bedeuten. Führt man diese transformierte Zeit in die klassische Maxwell'sche Spannungsgleichung ein, so erhält man eine relativistisch invariante Schreibweise, in der die Schergeschwindigkeit mit der Viskosität verknüpft erscheint;

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)\cdot e^{-\operatorname{sh}\frac{y(c-v)}{c\tau\sqrt{c^2-v^2}}}, \qquad (3)$$

worin y = Schichtdicke, η_0 = Turbulenzviskosität, c = Fortpflanzungsgeschwindigkeit und v = Schergeschwindigkeit bedeuten. Daraus geht hervor, daß für $v = c$ die Viskosität den kritischen Wert der Turbulenzviskosität η_0 erreicht. Wird v größer als c, dann wird der Wurzelausdruck imaginär[4]) und da $shix = i \sin x$ ist, klappt die Schichtenströmung in eine Wirbelströmung um. Das Wesen der Turbulenz liegt daher in der Struktur der Flüssigkeit begründet und nicht in ihrer Berandung, wie dies die Hydrodynamik bisher annahm. Trotzdem können Wirbel immer nur an der Wand entstehen oder endigen, wie dies einer der Helmholtz'schen Wirbelsätze verlangt, da die Geschwindigkeit in Wandnähe stets am größten ist und daher auch stets dort kritisch wird.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß man auch noch auf andere Weise zu einer relativistisch invarianten Schreibweise der klassischen Maxwell-Gleichung gelangen kann. Eine vom Bezugssystem unabhängige Zeitrechnung erhält man, wenn man einen der Struktur des Kontinuums adhärenten, zeitabhängigen Begleitvorgang zur Zeitmessung heranzieht. Ein solcher ist der Temperaturausgleich der vollständig in Wärme umgesetzten Reibungsarbeit. Ein solcher Temperaturausgleich senkrecht zur Ebene der Tangentialverformung ist möglich, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Scherungswelle endlich ist. Ebenso wie die Zeitrechnung in jeder Schicht eines räumlich ausgedehnten Kontinuums um so später beginnt, je weiter diese vom Störungsherd entfernt liegt, so beginnt auch die Wärmeentwicklung in jeder Schicht um so später, je weiter diese Schicht vom Störungsherd entfernt ist. Hierdurch erscheinen die wandnahen Schichten wärmer als der Kern der Strömung, wodurch sich ein Wärmestrom in Richtung der Fortpflanzung der Scherungswelle einstellt. Jede einzelne Schicht erhält nacheinander ein kleines thermisches Energiezentrum, das sich mit endlicher Geschwindigkeit senkrecht zur Ebene der Strömung fortpflanzt. Diese Geschwindigkeit können wir als Gruppengeschwindigkeit der Scherungswelle ansehen. Die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Scherungswelle

[1]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **84**, 168 (1938).
[2]) J. Cl. Maxwell, Philos. Mag. J. Sci. **133** (1868).
[3]) A. Einstein, Über allgemeine und spezielle Relativitätstheorie (Braunschweig 1922).
[4]) A. Walther, Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen (Berlin 1928).

ist daher die Voraussetzung, daß sich ein Temperaturgefälle senkrecht zur Ebene der Scherverformung einstellt. Der hierdurch eingeleitete Temperaturausgleich ist nun ebenfalls eine Exponentialfunktion der Zeit, so daß man an Stelle der vom Koordinatensystem abhängigen Zeitmessung die vom Koordinatensystem unabhängige Temperaturmessung einführen darf. Wie dies erfolgt, sei im folgenden gezeigt.

Grenzen wir in einem Kontinuum ein Volumen dV ab, so beträgt bei einer Temperatur T und einer Dichte ϱ die zeitliche Abnahme des Wärmeinhaltes[5])

$$-dQ/dt = d/dt \int \varrho T \cdot C_v \cdot dV, \qquad (4)$$

worin Cv die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. Wenn diese Abnahme durch Leitung erfolgt, dann ist die durch die Begrenzung hindurchströmende Wärmemenge pro Zeiteinheit, gegeben durch folgende Beziehung;

$$-dQ/dt = -L \oint \operatorname{grad} T \cdot df, \qquad (5)$$

worin L das Wärmeleitvermögen und df das Flächenstück bedeutet, durch welche die Ableitung erfolgt. Setzt man die Gleichungen 4 und 5 gleich, so erhält man

$$\begin{aligned} d/dt \int \varrho T \cdot C_v \cdot dV &= L \oint \operatorname{grad} T \cdot df \\ &= L \int \operatorname{div} \operatorname{grad} T \cdot dV. \end{aligned} \qquad (6)$$

Da diese Beziehung für jedes Volumenelement gilt, wird

$$dT/dt = \frac{L \Delta T}{C_v \varrho}, \qquad (7)$$

Die Größe $L/C_v\varrho = \alpha$ nennt man auch die Temperaturleitfähigkeit. Für gewöhnlich hat diese Definitionsgleichung der Wärmeleitung folgende Form

$$\Delta y \varrho C_v \cdot dT/dt = -L \Delta T/\Delta y, \qquad (8)$$

worin Δy die allerdings nicht beliebig dünnen Schichtdicken bedeuten. Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen T_0 und T_∞, so erhält man das Newton'sche Abkühlungsgesetz

$$T = T_\infty + (T_0 - T_\infty) \cdot e^{-t/\mathfrak{T}}, \qquad (9)$$

worin für $\Delta y^2/\alpha = \mathfrak{T}$ gesetzt wurde. Die Größe $\mathfrak{T}$ hat die Dimension einer Zeit und den Sinn einer Refrigerationsdauer in Analogie zur Maxwell'schen Relaxationsdauer. Sie ist bei konstantem Volumen temperaturunabhängig. Daraus geht hervor, daß man die verflossene Zeit auch an der Übertemperatur messen kann, wenn man über den Temperaturzustand zu Beginn der Zeitrechnung informiert ist. Dieser ist T_0, wie die Gleichung 9 zeigt. Man erhält auf diese Weise folgenden Zeitparameter

$$t' = \mathfrak{T} \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty). \qquad (10)$$

Der entsprechende Zeitparameter aus der Maxwell'schen Spannungsgleichung ist gegeben durch folgende Formel

$$t = \tau \ln (\eta_0 - \eta_\infty)/(\eta - \eta_\infty). \qquad (11)$$

Diese beiden Zeitmaßstäbe unterscheiden sich durch das mechanische Wärmeäquivalent $W = 4{,}186 \cdot 10^7$ Erg/cal. Somit wird aus 10

$$t = \mathfrak{T} W \cdot \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty). \qquad (12)$$

Setzt man diesen Zeitmaßstab in die Maxwell'sche Spannungsgleichung ein, so erhält man

$$F = E\tau\, ds/dt + C \cdot e^{-\frac{W\mathfrak{T}}{\tau} \ln \frac{(T_0 - T_\infty)}{(T - T_\infty)}}, \qquad (13)$$

eine Spannungsgleichung, in der keine Zeitkoordinate mehr auftritt, sondern nur noch ein Temperaturgefälle. Danach ist das Temperaturgefälle um so größer, je größer die inneren Spannungen sind. Bei Viskositätsmessungen dürfen die Beanspruchungen des Kontinuums nur so gering sein, daß hierdurch die Relaxationsdauer und damit die Viskosität nicht beeinflußt werden. Ist die Erwärmung stärker, so ist die Relaxationsdauer und damit die Viskosität gemäß der Maxwell'schen Definitionsgleichung

$$E\tau = \eta, \qquad (14)$$

worin E Scherelastizität und η-Viskosität bedeuten, nicht mehr konstant. Man muß daher die Relaxationsdauer τ durch Größen ausdrücken, deren Temperaturgang man kennt. Dies gelingt, wenn man die Newton'sche Definitionsgleichung

$$p = \eta\, dv/dy = dy\, \varrho\, dv/dt \qquad (15)$$

mit der Definitionsgleichung der Wärmeleitung 8 verknüpft. Man erhält dann für beliebig dünne oder eindimensionale Kontinua;

$$\tau = \frac{L}{C_v \cdot E}. \qquad (16)$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung 13 ein, so erhält man

$$F = E\tau\, ds/dt + C \cdot e^{-\frac{W \cdot C_v \cdot E\mathfrak{T}}{L} \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty)}. \qquad (17)$$

Von diesen Größen ist bei konstantem Volumen nur E merklich temperaturabhängig. Sie nimmt, weil von der Kohäsion abhängig, ebenso wie die Oberflächenspannung linear mit der Temperatur ab und erreicht bei der kritischen Temperatur den Wert null. Ändert sich die Scherelastizität um den Betrag dE, dann ändert

[5]) G. Joos, Theoretische Physik (Leipzig 1934), S. 410.

sich auch die Spannung um den Betrag dF, wie dies unter dem Einfluß eines Temperaturgefälles quer zur Strömung denkbar ist. Die Differenz dieser Spannungen ist

$$\begin{aligned} F - dF &= E\tau ds/dt + C \cdot e^{-\frac{W \cdot C_v \mathfrak{T}(E+dE)}{L} \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty)} \\ F + dF &= E\tau ds/dt + C \cdot e^{-\frac{W \cdot C_v \mathfrak{T}(E-dE)}{L} \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty)} \\ \hline 2\,dF &= C \cdot e^{-\frac{W \cdot C_v \mathfrak{T}}{L} \ln \frac{(T_0 - T_\infty)}{(T - T_\infty)}} \cdot 2 \cdot \operatorname{sh} \frac{W \cdot C_v \mathfrak{T}\, dE}{L} \ln \frac{(T_0 - T_\infty)}{(T - T_\infty)} \end{aligned} \qquad (18)$$

Dividiert man dieses Differential durch Gleichung 17 und integriert, so erhält man

$$\int dF/F = \int \operatorname{sh} \frac{W \cdot C_v \mathfrak{T}\, dE}{L} \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty) \quad (19)$$

oder, da die Schubspannung der Viskosität proportional ist,

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot e^{\operatorname{sh} \cdot \frac{W \cdot C_v \mathfrak{T} \Delta E}{L} \cdot \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty)}. \qquad (20)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die Viskosität mit der Temperatur exponentiell abnimmt und jenseits der kritischen Temperatur wieder ansteigt, wie Fig. 1 zeigt. Dies ist nun der Fall, da die Differenz ΔE für bestimmte Temperaturgrenzen T_0 und T_∞ eine Konstante ist. Für $T = T_0$ wird $\eta = \eta_0$. Für $T = T_\infty$ wird $\eta = \eta_\infty$, die Viskosität wird unendlich hoch, das Kontinuum erstarrt. Für T gleich größer als T_0 wird der Bruch unter dem Logarithmenzeichen kleiner als eins, und damit der Logarithmus selbst negativ. Laut Formel 20a des zweiten Teiles dieser Arbeit ist aber

$$-1/\tau = -\delta = \frac{\pi i}{T} \qquad (20\,a)$$

ein positiver imaginärer Wert, so daß die Viskosität mit steigender Temperatur wieder ansteigt, wenn i positiv bleibt. Das Auftreten von i, wodurch die Hyperbelfunktion in eine Kreisfunktion umklappt, verrät auch hier das Vorhandensein von Turbulenzphänomenen, wie sie in der Nähe der kritischen Temperatur in der Tat beobachtet werden können. Die Temperatur T_0 ist daher die kritische Temperatur. Während T_∞ diejenige Temperatur ist, bei der die Viskosität unendlich wird. Da dies streng genommen nie der Fall ist, dürfte T_∞ mit dem absoluten Nullpunkt, der ebenfalls unerreichbar ist, zusammenfallen. Hierbei ist zu beachten, daß daselbst auch die spezifische Wärme $Cv = 0$ wird, wodurch auch die Viskosität in diesem Punkte unbestimmt bleibt, da $\ln_\infty \cdot 0 = ?$ ist. Hierdurch wird die Frage, ob es auch eine untere kritische Temperatur gibt, bei der durch noch so hohe Drucke eine Erstarrung nicht mehr verhindert werden kann, deren experimentelle Nachprüfung wohl recht schwierig sein dürfte, umgangen. Der Wert η_∞ wird bei realen Substanzen nicht erreicht, es sei denn für $T_0 = 0$, d. h. eine solche Substanz, deren kritische Temperatur beim absoluten Nullpunkt liegt. Dies ist aber das ideale Gas. η_0 ist daher die innere Reibung des idealen Gases. Ob dieser Wert endlich ist oder null ist, kann prinzipiell nur durch die Erfahrung entschieden werden, was in Ermangelung des Modelles nicht direkt geprüft werden kann. Wohl aber kann man an dem Verlauf der Viskositätskurven ersehen, daß dieser Wert meist vernachlässigbar ist. Aber auch für $T_0 = T$, wo $\eta_0 = \eta$ wird, sieht man, daß wegen Formel 16 das Produkt $E\tau = ?$ wird, und zwar unabhängig von der Höhe der kritischen Temperatur. Es ist also wahrscheinlich, daß die kritische Viskosität[6]) aller Substanzen gleich ist;

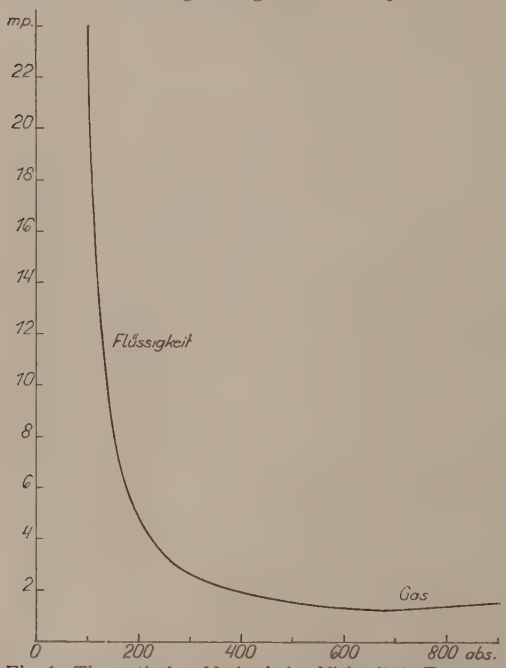


Fig. 1. Theoretischer Verlauf der Viskositäts-Temperaturfunktion gezeichnet nach Formel (20) bzw. (21) für $K=1$, $T_0 = 673$, $\eta_0 = 0{,}012$, $\eta_\infty = 0{,}002$, $T_\infty = 0$.

[6]) E. L. Lederer, Kolloid-Beih. 34, 270 (1932).

wobei es bei konstantem Volumen gleich ist, ob es sich um dynamische oder kinematische Viskosität handelt. Unter Berücksichtigung dieser Befunde läßt sich die Gleichung 20 wie folgt vereinfachen;

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\mathrm{sh}\, K \,.\, \ln T_0/T}, \qquad (21)$$

worin jetzt $\eta_0 = 0{,}0018$ Poise ist, da diese Gleichung nur noch zwei Konstanten enthält, kann sie durch zwei voneinander unabhängige Viskositätswerte für verschiedene Temperaturen gelöst werden. Es wird dann

$$\mathrm{Ar\,sh}\ln \eta/\eta_0 - \mathrm{Ar\,sh}\ln \eta'/\eta_0 = K(\ln T' - \ln T). \qquad (22)$$

Diese Gleichung hat große Ähnlichkeit mit einer von Herschel, Walther usw.[7]) auf empirischem Wege gefundenen Formel

$$\log\log\left(\frac{\eta}{0{,}01}+0{,}8\right) - \log\log\left(\frac{\eta'}{0{,}01}+0{,}8\right) = B(\log T' - \log T), \qquad (23)$$

aus der hervorgeht, daß an Stelle der Areafunktion des Sinus hyperbolicus der Logarithmus steht, derweil er erst bei größeren Werten für η sich der Hyperbelfunktion anschmiegt, mit einer Korrektur 0,8 für die Viskosität versehen wurde. Für η_0 wurde rund 0,01 gesetzt. Die Formel 23 versagt aus naheliegenden Gründen bei kleinen Viskositätswerten. Die Formel 22 dagegen umfaßt einen ganz erheblichen Temperaturbereich und gilt für organische und anorganische Flüssigkeiten, ebenso wie für Metalle wie Quecksilber, wie das Diagramm in Fig. 2 zeigt. Darin sind als Ordinatenwerte die $Ar \cdot sh \cdot \ln$ von η/η_0, als Abszissenwerte die ln der absoluten Temperaturen abgetragen. Daraus geht hervor, daß die meisten Kurven strenge Geraden sind, während bei den organischen Flüssigkeiten Oktan und 1-Phenyl-1-Naphthyloctadecen-1 sehr leichte Krümmungen zu beobachten sind, die offenbar daher rühren, daß die Flüssigkeiten eben doch nicht isochor vermessen werden konnten. Man sieht hierbei, daß die Steilheit K der Viskositätstemperaturkurven u. a. um so größer ist, je geringer der Molekülbau ist. Die weitaus flachste Kurve hat das Quecksilber, während die steilste Kurve das Wasser aufweist. Dies ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß der Wert K sich aus folgenden Faktoren zusammensetzt

$$K = \frac{W \cdot \Delta y^2 \cdot \varrho \cdot C_v{}^2 \Delta E}{L^2} = \frac{W \cdot \Delta y^2 \cdot \Delta C^2}{\alpha^2}, \qquad (24)$$

worin Wasser die höchste spezifische Wärme annimmt, während für Quecksilber wieder die etwa 30mal kleinere spezifische Wärme und die etwa 20mal größere Wärmeleitfähigkeit zur Geltung kommt. Unter sonst gleichen Umständen müßten auch spezifisch schwerere Kohlenwasserstoffe steilere Kurven haben, was in großen Zügen ebenfalls zutrifft. Mit welcher Genauigkeit diese Formel 21 genaue Messungen wiederzugeben vermag, möge die Tabelle I zeigen, in der die Werte für Wasser gefunden und berechnet nebeneinandergestellt wurden. Die reduzierten Viskositäten sind η/η_0-Werte.

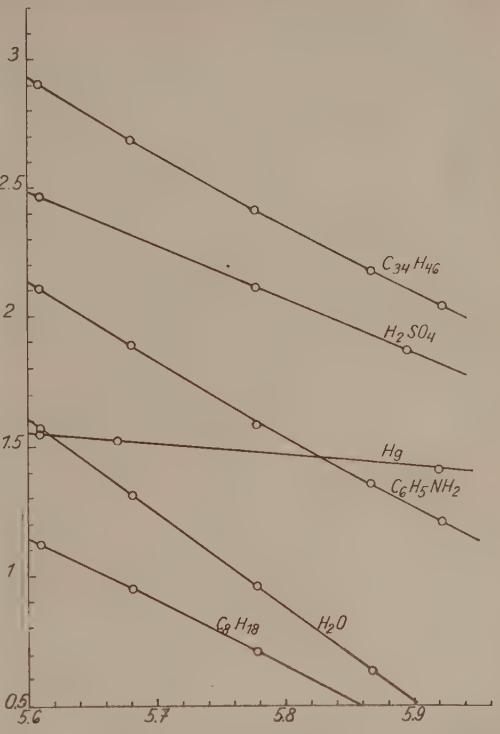


Fig. 2. Viskositäts-Temperaturkurven verschiedener Flüssigkeiten.
Ordinatenwerte $\mathrm{Ar\,sh}\ln \eta/\eta_0$. Abszissenwerte $\ln T$.

Tabelle I.

Temperatur absolute	Viskosität gefunden	reduzierte Viskosität gefunden	reduzierte Viskosität berechnet	Abweichung Proz.
273° C	0,017887	9,9373	9,9373	0,0
283° C	0,013061	7,2562	7,3293	+0,99
293° C	0,010046	5,5812	5,6135	+0,58
303° C	0,008019	4,4550	4,4634	+0,19
313° C	0,006533	3,6295	3,6448	+0,42
323° C	0,005497	3,0539	3,0477	−0,20
333° C	0,004701	2,6117	2,5939	−0,68
343° C	0,004062	2,2567	2,2494	−0,32
353° C	0,003556	1,9756	1,9734	−0,11
363° C	0,003146	1,7478	1,7502	+0,14
373° C	0,002821	1,5672	1,5672	0,0

[7]) L. Ubbelohde, Zur Viskosimetrie (Leipzig 1937).

Daraus geht hervor, daß die Abweichungen 1 Proz. nicht überschreiten, und vor allem nicht streuen. Dies bedeutet, daß sowohl die Messungen als auch die Rechnungen genügend genau sind. Die Abweichungen sind daher wahrscheinlich auf Anomalien zurückzuführen, die das Wasser in vieler Hinsicht häufig zeigt. Insbesondere dürfte bei erhöhten Genauigkeitsansprüchen die Voraussetzung des konstanten Volumens nicht mehr zutreffen.

Die Gültigkeit der Formel 21 beweist, daß die Scherelastizitätsdifferenz ΔE in der Tat unabhängig ist von der Temperatur, d. h.

$$dE/dT = \text{konstant}$$

ist. Demnach hat die Scherelastizität die gleiche lineare Temperaturabhängigkeit wie die Oberflächenspannung für die ebenfalls

$$d\omega/dT = \text{konstant}$$

ist. Sowohl die Oberflächenspannung als auch die Scherelastizität, haben eine gemeinsame Ursache, nämlich die Kohäsion[8]). Sie unterscheiden sich nur durch ihre Dimension. Die Scherelastizität hat die Dimension Dyn/cm² und ist demnach ein Druck, während die Oberflächenspannung die Dimension Dyn/cm hat und demnach eine Spannung ist. Nach Maxwell'scher Auffassung kann die Scherelastizität auch wie folgt ausgedrückt werden;

$$p = E \cdot n \cdot ds/dy, \tag{25}$$

worin n die Anzahl der Schichten oder Lamellen von der Dicke dy bedeutet, die auf der Strecke 1 cm liegen. Die Kraft pro cm, die nötig ist, um die Oberflächenspannung zu überwinden, ist gegeben durch;

$$p = \omega/dy. \tag{26}$$

Bei Verformungen bis an die Fließgrenze ds müssen die beiden Drucke gleich sein. Wir wollen sie Kohäsion nennen.

$$\varkappa = \frac{\omega}{dy} = E \cdot n \cdot \frac{ds}{dy}. \tag{27}$$

Hierin sei $n \cdot ds = S$ die pro cm Schichtdicke ausgedrückte Fließgrenze oder Streckgrenze. Daraus folgt

$$\frac{\omega}{E} = S. \tag{28}$$

Diese Größe ist neben der Scherelastizität und der Relaxationsdauer eine der wichtigsten Strukturkonstanten des Kontinuums. Von diesen drei Größen E, S und τ hängt es ab, ob ein Kontinuum fest, flüssig oder gasförmig; tropfbar, schleimig oder knetbar, plastisch oder elastisch, spröde oder dehnbar, thixotrop oder galertig ist[9]). Verknüpft man die Beziehung 28 mit der Beziehung von Eötvös, Ramsay, Shields und Katayama[10]);

$$(M/\varrho)^{2/3}\omega = k(T_0 - T), \tag{29}$$

worin M/ϱ Molvolumen und k die molekulare Oberflächenenergie ist[11]), so erhält man

$$(M/\varrho)^{2/3} ES = k(T_0 - T), \tag{30}$$

eine Beziehung, die vermuten läßt, warum k in so vielen Fällen nicht den gewünschten Wert 2,12 ergibt, sondern sowohl größere als auch kleinere Werte annehmen kann. Man könnte daran denken, das Molvolumen in Gleichung 29 und 30 durch Multiplikation mit dem Faktor von Clausius Mosotti zu korrigieren

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\varrho} = P, \tag{31}$$

dadurch würden sich Wasser und die Alkohole wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstante D besser in die gewünschte Gesetzmäßigkeit einfügen, indem die k-Werte, die sonst zu klein ausfallen, relativ größer werden. Aber schon die langgestreckten Molekülformen, die in der Grenzphase und der Strömung orientierbar sind, weisen in diesem Zustande, in dem der Orientierungsanteil der Gesamtpolarisation verloren geht, nicht mehr die Dielektrizitätskonstante auf wie in der kompakten unorientierten Masse. Man ersieht daraus, daß eine solche Forderung, wie sie sich aus der Gleichung 29 ergibt, streng nur von einer skalaren Größe erfüllt werden kann, nicht aber von den Vektorgrößen ω und E. Hier ist es sehr gut denkbar, daß durch Ausrichtung dichtere Packungen entstehen, die ein kleineres Molvolumen ergeben, als sich nach der „Dichten Masse" errechnet, wodurch die k-Werte größer werden, wie dies bei den Fettsäuren auch der Fall ist. Substitutiert man aber aus Gleichung 27 die Oberflächenspannung durch die Kohäsion unter Berücksichtigung der Tatsache, daß

$$n^3 \cdot \Delta y^3 = M/\varrho \tag{32}$$

ist, so erhält man

$$\varkappa M/\varrho = k(T_0 - T) \cdot n, \tag{33}$$

eine Gleichung, die nur noch skalare Größen enthält, da die Kohäsion keine gerichtete Größe ist, sondern nur dem Drucke gleichkommt, mit dem die Moleküle in der kompakten unorien-

[8]) Grimsehl, Physik (Leipzig, Berlin 1923).

[9]) Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).

[10]) Drucker und Proskauer, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch (Leipzig 1933).

[11]) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie (Leipzig 1934).

tierten Masse zusammengehalten werden. Diese Gleichung ist zur Zeit quantitativ nicht prüfbar, da sekundäre Phänomene eine Messung erheblich stören würden. (Die Messung liefe auf eine Messung der Zugfestigkeit von Flüssigkeiten hinaus, was bei leichtflüssigen Substanzen, die zudem auch meist noch einen merklichen Dampfdruck haben, zu Blasenbildung führt.) Es ist jedoch nicht daran zu zweifeln, daß eine Formel von dieser Form für die Kohäsion ihre Gültigkeit hat. Sie geht für $T_0 = 0$ in die ideale Gasgleichung über, wobei natürlich zu beachten ist, daß die Kohäsion, weil dem Expansionsdruck entgegengerichtet, negatives Vorzeichen hat. Bemerkenswert ist, daß n der Kubikwurzel aus der Avogadrozahl gleich sein muß

$$\sqrt[3]{6{,}06 \cdot 10^{23}} = 8{,}47 \cdot 10^{7}$$

und mit ziemlicher Genauigkeit den Wert der Gaskonstante $8{,}313 \cdot 10^7$ Erg/° und Mol aufweist. Daraus würde sich für $k = 1$ ergeben. Dies wirft ein interessantes Licht auf den Sinn der kritischen Temperatur. Sie entspricht jenem Energieniveau, bei dem die kinetischen Wärmebewegungen gerade ausreichen, um die innere potentielle Energie der Kohäsion zu überwinden. Der Wert der Konstanten $k = 1$ bedeutet daher, daß im kritischen Punkt kinetische und potentielle Energie sich die Waage halten. Das ist der Ausdruck einer ungedämpften harmonischen Schwingung. Das führt demnach wieder auf $\delta = 1/\tau = 0$ und damit $E\tau = ?$ wie schon ausgeführt. Die Steilheit der Viskositätstemperaturkurve ist daher einerseits um so geringer, je höher die Temperaturleitfähigkeit der Substanz ist, anderseits um so höher, je höher die kritische Temperatur ist. Aus 24 folgt

$$K = \frac{W \cdot \Delta y^2 \cdot \varrho \cdot C_v^2 \cdot \Delta E}{L^2} = \frac{W \cdot R \cdot T_0 \cdot C_v}{S \cdot N \cdot L a}. \qquad (34)$$

worin $S = nds$ Streckgrenze, $kn = R$ Gaskonstante und $n^3 = N$ Avogadrozahl bedeutet. Für $E\Delta$ wurde die Scherelastizitätsdifferenz zwischen 0° C und T_0, wo E null ist, gesetzt. Die Steilheit hängt ferner noch von der Streckgrenze ab, und zwar ist sie dieser umgekehrt proportional. Wie man daraus ersieht, ist die Steilheit der Viskositätskurve gleich einem Verhältnis zweier Energien. Im Zähler steht die Energie R, im Nenner die durch Wärmeleitung gestreute Energie. In Formel 21 erscheint K und damit auch R mit dem Faktor $\ln T_0/T$ multipliziert. Dies ist eine Entropiedifferenz. Die Formel 21 nimmt daher folgende Form an

$$\eta = \eta_0 e^{\operatorname{sh} \frac{W \cdot T_0 \cdot C_v \cdot (\Xi_0 - \Xi)}{S \cdot N \cdot L a}}. \qquad (35)$$

Da bei der kritischen Temperatur $\eta = \eta_0$ wird, wird auch der Exponent von $e = 0$ und damit $\Xi_0 = \Xi$, da die übrigen Konstanten bei der kritischen Temperatur sämtlich endliche Werte aufweisen. Da die Steilheit der Viskositäts-Temperaturkurve konstant ist, hängt die Entropiedifferenz nur noch von der Viskosität ab. Die wesentliche Ursache der Entropievermehrung ist daher die innere Reibung. Wie die Gleichung zeigt, ist auch hier die kritische Temperatur ein ausgezeichneter Punkt, auf den man die Entropiebeträge beziehen kann. Die weitere Verfolgung dieser Beziehung, die erkennen läßt, in welcher Weise das bisher wenig erfolgreiche Suchen nach einem Absolutwert der Entropie umgangen werden kann, würde hier zu weit führen und soll eventuell zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie man durch Verknüpfung der Maxwell'schen Spannungsgleichung mit dem Newton'schen Abkühlungsgesetz ohne weitere Annahmen über die Struktur des Kontinuums zu der reinen Temperaturfunktion der Viskosität gelangen kann[12]). Dadurch wird dargelegt, daß die Viskosität auch bei einer Erwärmung bei konstantem Volumen (Isochore) stark von der Temperatur abhängt. Die Viskosität ist daher in erster Näherung keine Volumfunktion. Für praktische Zwecke, wo die Viskositätsmessung nicht bei konstantem Volumen vorgenommen wird, muß man sich daher mit einer Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit ca. 0,3 Proz. zufrieden geben, wie an dem Beispiel des Wassers gezeigt wird. Der Gültigkeitsbereich dieser Beziehung erstreckt sich auch auf ganz kleine Viskositätswerte, wo ähnliche empirische Formeln bisher versagten. Interessant ist hierbei, daß die Steilheit der Viskositätstemperaturfunktion in hohem Maße von der Temperaturleitfähigkeit der Flüssigkeiten abhängt. Sie ist ferner der kritischen Temperatur proportional. So erklärt sich die flache Viskositätskurve des Quecksilbers einerseits und die steile Viskositätskurve des Wassers anderseits. Es wird ferner wahrscheinlich gemacht, daß die kritische Viskosität aller Flüssigkeiten gleich ist[13]).

[12]) Fowler, Statistische Mechanik (Leipzig 1931), 150.

[13]) E. Hatschek, Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929), 92.

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio, Japan.

Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide, II.

Über das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide gegenüber Azeton—Wasser und Äthylakohol—Wasser.

Von T. Takada und K. Kanamaru (Tokio, Japan).

(Eingegangen am 14. November 1939)

Einleitung.

Wie die Autoren in einer der früheren Abhandlungen[1]) vermuteten, ist anzunehmen, daß die Entstehung des ζ-Potentials auf einer an der Grenzfläche gebildeten Ionen- bzw. Dipoldoppelschicht beruht, die also ihren Ursprung in einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der die Atome oder Moleküle der beiden begrenzenden Phasen aufbauenden elektrischen Ladung hat, und daß als solche Wechselwirkung folgende Möglichkeiten bestehen:

a) Ion (auf der Oberfläche der festen Phase) — Ion (der flüssigen Phase) — Orientierung.

b) Ion (auf der Oberfläche der festen Phase) — Dipol (der flüssigen Phase) — Orientierung.

c) Dipol (auf der Oberfläche der festen Phase) — Ion (der flüssigen Phase) — Orientierung.

d) Dipol (auf der Oberfläche der festen Phase) — Dipol (der flüssigen Phase) — Orientierung.

Im Fall, daß die entbastete Seide, also Fibroin, mit Wasser in Berührung kommt, steht die Entstehung des ζ-Potentials an der Grenzfläche der Seide gegenüber der wässerigen Lösung vermutlich wie mit jeder der obengenannten vier Möglichkeiten der elektrostatischen Wechselwirkung im Zusammenhang, da anzunehmen ist, daß in Fibroin außer den Dipolen wie —CO- oder —NH-Gruppen auch Ionen wie —COO^- oder —NH_2^+ als solche elektrostatisch aktive Zentren vorhanden sind.

So ist in Wirklichkeit die Struktur der Doppelschicht an der Grenzfläche Seide/Wasser kompliziert.

Vom theoretischen Standpunkt aus wäre es also sehr interessant, geeignete Untersuchungen zu unternehmen, die ein Licht auf die quantitativen Verhältnisse dieser Doppelschichten werfen.

Nach Foreman[2]) verhalten sich die Aminosäuren in 85proz. wässeriger Lösung von Äthylalkohol wie eine einfache Säure, so daß man mittels Ätzalkali die freie —COOH-Gruppe quantitativ bestimmen kann [vgl. auch Willstätter[3])]. In analoger Weise hat Linderstrøm-Lang[4]) eine Titriermethode für die quantitative Bestimmung der freien Aminogruppen gefunden, nach der sich ebensogut wie nach der Slyke'schen Methode arbeiten läßt; dieser Methode liegt die Tatsache zugrunde, daß sich Aminosäuren in 80proz. wässeriger Lösung von Azeton wie eine einfache Base verhalten. Der theoretische Grund für dieses interessante Verhalten der Aminosäuren in der wässerigen Lösung von Alkohol sowie Azeton ist zwar bis jetzt noch nicht klar gedeutet worden, man kann aber wohl annehmen, daß die Dissoziierbarkeit der freien Karboxyl- bzw. Aminogruppen der amphoteren Aminosäure durch die wässerige Lösung von Alkohol bzw. Azeton bei der obengenannten Konzentration herabgedrückt wird, so daß sie in der betreffenden Lösung in folgender Weise dissoziiert wird.

In wässeriger Lösung von Alkohol (85 Proz.):

$$NH_3^+ RCOO^- \rightarrow NH_2RCOO^- + H^+.$$

In wässeriger Lösung von Azeton (80 Proz.):

$$NH_3^+ RCOO^- \rightarrow NH_3^+ RCOOH + OH^-.$$

Es wäre von großem Interesse, elektrokinetisch, also mit Hilfe des ζ-Potentials, zu untersuchen, ob auch der feste Eiweißstoff Naturseide wegen der darin in kleinen Mengen vorhandenen freien Aminosäuren das obengenannte eigentümliche Verhalten zeigt oder nicht.

Über dieses Problem wurde die vorliegende Untersuchung ausgeführt, deren Zweck war also

1. aus den so erhaltenen Resultaten ein Bild über die quantitativen Verhältnisse der Ionen- und Dipoldoppelschicht zu erhalten und

2. festzustellen, ob in Naturseide freie Aminosäuren vorhanden sind oder nicht.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung der Präparate.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus japanischer weißer Bombyx-mori-Seide, die mit 100 Teilen destillierten Wassers zehnmal je zwei Stunden lang (also insgesamt 20 Stunden lang)

[1]) K. Kanamaru und T. Takada, Kolloid-Z. **86**, 77 (1939).

[2]) F. W. Foreman, Biochemical J. **14**, 451 (1930).

[3]) Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54** B, 2988 (1921).

[4]) K. Linderstrøm-Lang, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **17**, Nr. 4.

gekocht, mit Leitfähigkeitswasser gewaschen, dann einen Tag lang elektrodialysiert, mit abs. Alkohol und zuletzt mit Äthyläther gewaschen wurde.

2. Die angewandten Flüssigkeitsgemische.

Die angewandten Gemische bestanden aus Äthylalkohol—H_2O bzw. Azeton—H_2O. Die im Handel befindlichen reinsten Präparate von Äthylalkohol und Azeton wurden nach dem üblichen Verfahren gereinigt. So wurde Alkohol vom Sdp. 77,8° C/756 mm und Azeton vom Sdp. 56,1° C/758 mm erhalten. Die Komponenten wurden immer sofort nach der Reinigung in der erforderlichen Zusammensetzung gemischt und zum Experiment benutzt.

3. Die Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische.

a) Als Werte der Dielektrizitätskonstante D der Gemische bei der Temperatur von 25° C wurden die von G. Åkerlöf und O. A. Short[5]) früher mitgeteilten Zahlen benutzt.

b) Das spez. Gewicht d der Gemische Alkohol—H_2O und Azeton—H_2O wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren mittels eines Pyknometers bei 25° C gemessen.

c) Die Koeffizienten der inneren Reibung η der Gemische wurden mittels eines Ostwaldschen Viskosimeters bei 25° C gemessen, wobei Wasser als Eichflüssigkeit benutzt wurde.

Die so gekennzeichneten Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Äthylalkohol—H_2O.

Äthylalkohol in Gewichtsprozenten .	20	40	60	80	100
Dielektrizitätskontante (D)	65,09	53,35	41,97	31,34	23,40
Spezifisches Gewicht (d)	0,9708	0,9346	0,8939	0,8444	0 7947
Koeffizient der inneren Reibung (η)	0,01810	0,02307	0,02194	0,01751	0,01204

Azeton—H_2O.

Azeton in Gewichtsprozenten . . .	20	40	60	80	100
Dielektrizitätskonstante (D)	66,98	54,60	41,80	29,62	19,10
Spezifisches Gewicht (d)	0,9691	0,9371	0,8882	0,8347	0,7865
Koeffizient der inneren Reibung (η)	0,01259	0,01332	0,009951	0,005689	0,003413

4. Die Bestimmung des ζ-Potentials.

Diese Bestimmung wurde in der in der vorangehenden Mitteilung berichteten Weise[6]) nach der Strömungspotentialmethode ausgeführt.

Die Errechnung des Wertes des ζ-Potentials aus den experimentellen Ergebnissen sei an einigen Beispielen erläutert.

A. Azeton—H_2O (20:80)
(23 Stunden nach dem Eintauchen)
$D = 66{,}98$; $\eta = 0{,}01259$; $\varkappa_S = 9{,}735 \cdot 10^{-6}$

Versuch Nr.	Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
1	2,884	60,31	20,91
2	2,799	58,30	20,82
3	2,745	57,11	20,80
4	2,701	56,11	20,77
5	2,649	55,64	20,99
6	2,596	53,64	20,66
7	2,555	52,73	20,63

Durchschnitt (—) 20,79

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^{3} \cdot 0{,}01259/66{,}98 \cdot (-20{,}79) \cdot 9{,}735 \cdot 10^{-6} = -31{,}98 \text{ mV}.$$

B. Äthylalkohol—H_2O (80:20)
(21 Stunden nach dem Eintauchen)
$D = 31{,}34$; $\eta = 0{,}01751$; $\varkappa_S = 8{,}193 \cdot 10^{-6}$

Versuch Nr.	Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
1	2,310	46,85	20,28
2	2,256	45,77	20,28
3	2,229	45,96	20,61
4	2,198	44,29	20,15
5	2,145	43,50	20,27
6	2,094	43,01	20,53
7	2,066	41,83	20,24
8	2,046	41,24	20,15
9	2,014	40,94	20,32
10	1,987	40,26	20,26
11	1,961	39,47	20,12

Durchschnitt (—) 20,29

$$\zeta = -8{,}476 \cdot 10^{3} \cdot \frac{0{,}01751}{31{,}54} \cdot (-20{,}29) \cdot 8{,}193 \cdot 10^{-6} = -78{,}72 \text{ mV}.$$

[5]) G. Åkerlöf und O. A. Short, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4125 (1932).

[6]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938); T. Takada und K. Kanamaru, Kolloid-Z. **87**, 68 (1939).

Versuchsergebnisse.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I und graphisch in Fig. 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle I.

Zeit nach dem Eintauchen der Probe Std.	Min.	$\varkappa_S$ (Mho)	$-H/P$ (mV/cm Hg)	$-\zeta$ (mV)
		1. Seide/Azeton (100 Proz.).		
1		$7{,}84_8 \cdot 10^{-7}$	$6{,}577 \cdot 10^2$	78,2
2		$7{,}82_0 \cdot 10^{-7}$	$6{,}175 \cdot 10^2$	73,1
3		$7{,}81_0 \cdot 10^{-7}$	$6{,}108 \cdot 10^2$	72,3
21		$7{,}81_0 \cdot 10^{-7}$	$5{,}929 \cdot 10^2$	70,1
22	55	$7{,}794 \cdot 10^{-7}$	$5{,}981 \cdot 10^2$	70,6
24	40	$7{,}424 \cdot 10^{-7}$	$5{,}890 \cdot 10^2$	66,2
		2. Seide/Azeton (80 Proz.) —H_2O (20 Proz.).		
	30	$9{,}152 \cdot 10^{-7}$	190,3	28,35
	45	$9{,}152 \cdot 10^{-7}$	142,0	21,15
1	40	$9{,}457 \cdot 10^{-7}$	55,12	8,48
2	40	$1{,}648 \cdot 10^{-6}$	23,86	6,41
20	50	$1{,}880 \cdot 10^{-6}$	23,03	7,05
22	40	$2{,}078 \cdot 10^{-6}$	20,42	6,91
		3. Seide/Azeton (60 Proz.) —H_2O (40 Proz.).		
	40	$3{,}33_5 \cdot 10^{-6}$	17,90	12,05
1		$3{,}42_9 \cdot 10^{-6}$	16,85	11,66
2	5	$3{,}47_1 \cdot 10^{-6}$	16,25	11,35
4		$3{,}40_2 \cdot 10^{-6}$	15,18	10,42
6		$3{,}42_9 \cdot 10^{-6}$	14,45	$9{,}99_8$
24		$3{,}40_2 \cdot 10^{-6}$	13.90	$9{,}54_2$
		4. Seide/Azeton (40 Proz.) —H_2O (60 Proz.).		
	25	$4{,}60_7 \cdot 10^{-6}$	24,12	22,98
	50	$4{,}34_8 \cdot 10^{-6}$	23,89	21,47
1	30	$4{,}25_8 \cdot 10^{-6}$	24,59	21,63
21	10	$4{,}60_0 \cdot 10^{-6}$	20,35	19,36
23	35	$4{,}15_0 \cdot 10^{-6}$	22,76	19,53
		5. Seide/Azeton (20 Proz.) —H_2O (80 Proz.).		
	30	$8{,}50_0 \cdot 10^{-6}$	33,36	53,28
1	10	$8{,}52_2 \cdot 10^{-6}$	24,23	32,89
2	20	$9{,}23_1 \cdot 10^{-6}$	20,12	34,89
3		$9{,}94_1 \cdot 10^{-6}$	20,11	31,84
20	55	$9{,}65_9 \cdot 10^{-6}$	21,37	32,88
22	55	$9{,}73_5 \cdot 10^{-6}$	20,19	31,98
		6. Seide/H_2O		
	30	$7{,}08_6 \cdot 10^{-6}$	56,27	38,5
1		$7{,}32_2 \cdot 10^{-6}$	39,70	28,1
2		$8{,}23_8 \cdot 10^{-6}$	37,03	29,4
3		$8{,}51_4 \cdot 10^{-6}$	35,50	29,4
20		$11{,}87 \cdot 10^{-6}$	20,59	23,6
21		$11{,}56 \cdot 10^{-6}$	20,97	23,4
		7. Seide/Alkohol (100 Proz.).		
	25	$4{,}18_2 \cdot 10^{-6}$	63,78	116,3
1	20	$3{,}84_7 \cdot 10^{-6}$	61,64	103,4
3	10	$3{,}91_9 \cdot 10^{-6}$	60,92	104,2
5	5	$3{,}87_2 \cdot 10^{-6}$	59,79	100,9
23	50	$3{,}82_4 \cdot 10^{-6}$	58,65	97,8

Tabelle I (Fortsetzung).

Zeit nach dem Eintauchen der Probe Std.	Min.	$\varkappa_S$ (Mho)	$-H/P$ (mV/cmHg)	$-\zeta$ (mV)
		8. Seide/Alkohol (80 Proz.) —H_2O (20 Proz.).		
	20	$4{,}45_7 \cdot 10^{-6}$	21,98	44,70
	30	$4{,}45_7 \cdot 10^{-6}$	20,16	42,45
1		$5{,}89_0 \cdot 10^{-6}$	20,19	56,32
2		$6{,}09_4 \cdot 10^{-6}$	21,09	60,81
19	40	$8{,}00_0 \cdot 10^{-6}$	20,19	76,49
21	10	$8{,}19_3 \cdot 10^{-6}$	20,29	78,72
		9. Seide/Alkohol (60 Proz.) —H_2O (40 Proz.).		
	20	$8{,}57_9 \cdot 10^{-6}$	10,59	40,25
	40	$9{,}34_2 \cdot 10^{-6}$	10,35	42,48
1	30	$10{,}81 \cdot 10^{-6}$	9,49	45,45
4	40	$10{,}36 \cdot 10^{-6}$	10,25	47,05
25	20	$11{,}03 \cdot 10^{-6}$	9,50	46,42
		10. Seide/Alkohol (40 Proz.) —H_2O (60 Proz.).		
	15	$8{,}506 \cdot 10^{-6}$	16,72	52,12
	40	$8{,}396 \cdot 10^{-6}$	15,65	48,16
1	40	$8{,}766 \cdot 10^{-6}$	14,79	47,52
3	25	$9{,}656 \cdot 10^{-6}$	13,31	47,10
20		$9{,}700 \cdot 10^{-6}$	12,59	44,74
		11. Seide/Alkohol (20 Proz.) —H_2O (80 Proz.).		
	40	$12{,}60 \cdot 10^{-6}$	20,53	60,97
1	40	$12{,}70 \cdot 10^{-6}$	19,58	—
2	30	$12{,}92 \cdot 10^{-6}$	19,10	58,16
21	25	$12{,}33 \cdot 10^{-6}$	19,58	56,90
24	30	$11{,}67 \cdot 10^{-6}$	20,18	55,50

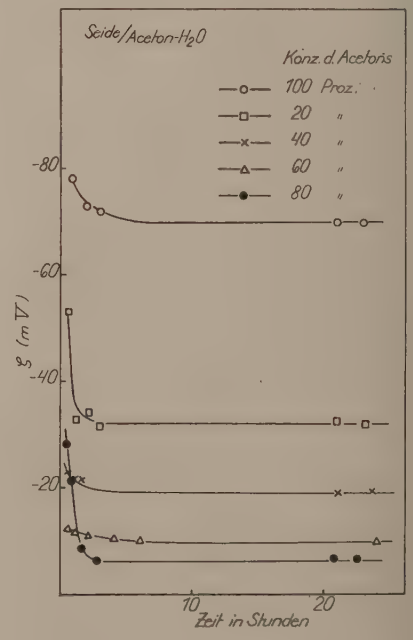


Fig. 1

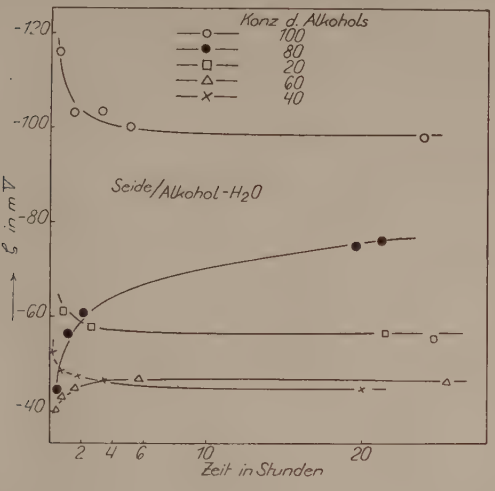


Fig. 2

In 100proz. Azeton fällt das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, mit der Zeit allmählich ab und nähert sich einem Grenzwert. Diese ζ-Zeitkurve entspricht dem typischen normalen Kurvenverlauf der Erniedrigung des ζ-Potentials, der beim Eintauchen eines ionenfreien aber polaren lyophilen Kolloides in eine ebenso polare organische Flüssigkeit im allgemeinen beobachtet wird und dem des Solvatationsvorganges symbat ist.

Bei der Konzentration von 80 Proz. ist das ζ-Potential schon von Anfang an sehr niedrig und fällt mit der Zeit erheblich schnell — viel schneller als der normale Verlauf der Erniedrigung — zu einem Grenzwert von etwa — 6 mV. Wenn aber diese Konzentration weiter erniedrigt wird ($\rightarrow$ 60 $\rightarrow$ 40 $\rightarrow$ 20 Proz.), so beginnt der Gleichgewichtswert wieder anzusteigen und die ζ-Zeitkurve nähert sich der normalen allmählich ansteigenden Kurve.

Auch beim System Seide/Alkohol—H_2O erniedrigt sich das ζ-Potential dem normalen Kurvenverlauf entsprechend mit der Zeit, wenn die Konzentration des Alkohols 100 Proz. beträgt. Bei der 80proz. Konzentration des Alkohols nimmt das ζ-Potential mit der Zeit ganz im Gegensatz zur allgemeinen Regel eher zu. Ein solches abnormes Verhalten des Flüssigkeitsgemisches ist bei dieser Zusammensetzung aus der Theorie des Verfassers [Kanamaru[7])] über die Lyophilie der festen Phase nicht zu erwarten, wonach das ζ-Potential eines lyophilen Kolloides dem Solvatationsvorgang entsprechend regelmäßig mit der Zeit abfällt.

Auch bei der 60proz. Konzentration des Alkohols zeigt sich — zwar in noch kleinerem Maße wie bei der 80proz., aber doch deutlich — die Tendenz des ζ-Potentials, sich mit der Zeit zu steigern. Wenn aber auch dabei die Konzentration des Alkohols noch weiter abnimmt ($\rightarrow$ 40 $\rightarrow$ 20 Proz.), geht die ζ-Zeitkurve allmählich zur normalen Kurve zurück.

Eine starke Abweichung vom normalen Verlauf der ζ-Zeitkurve zeigt sich also gerade bei einer Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches Azeton—H_2O sowie Alkohol—H_2O, bei der sich eine freie Aminosäure, wie es nach der Titriermethode gefunden worden ist, wie eine einfache Säure bzw. Base verhält.

Dieses abnorme Verhalten von Naturseide, d. h., daß sich in 80proz. Azetonlösung die zeitliche Erniedrigung des ζ-Potentials stark verstärkt, während sich das ζ-Potential in 85proz. Alkohollösung im Gegensatz zur allgemeinen Regel erhöht, dürfte sehr wohl damit in Zusammenhang stehen, daß in der Azetonlösung die Dissoziierbarkeit der freien Karboxylgruppen sowie in der Alkohollösung die der freien Aminogruppen bei der obengenannten Zusammensetzung jeden Gemisches herabgedrückt wird, so daß sich die negative Ladung im ersteren Fall erniedrigt, im letzteren Fall erhöht, und zwar immer stärker dem Grade entsprechend, in dem die freien Karboxyl- bzw. Aminogruppen des Seidenfibroins dissoziiert werden.

In Fig. 3 ist die Veränderung des Gleichgewichtswertes des ζ-Potentials des Seidenfibroins in dem Gemische Azeton—H_2O in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung dargestellt (Kurve I).

Dabei wurden auch gleichzeitig die Resultate des ζ-Potentials, die nach der von den Autoren früher erhaltenen Formel[8]) $\zeta = 10^m (D_L - D_S) P_{1,2}^n$ errechnet wurden, zusammengestellt (Kurve II), worin D_L die D.K. der flüssigen Phase, D_S die der festen Phase, $P_{1,2}$ die gesamte Polarisation des Flüssigkeitsgemisches m sowie n eine Konstante bedeuten. Es ist von uns früher gefunden worden, daß sich diese Formel in der Regel für ein ionenfreies System, bei dem also die an der Grenzfläche gebildete elektrische Doppelschicht aus Dipolen besteht und dessen flüssige Phase ein aus ionen-

[7]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936); K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937); K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).

[8]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1939).

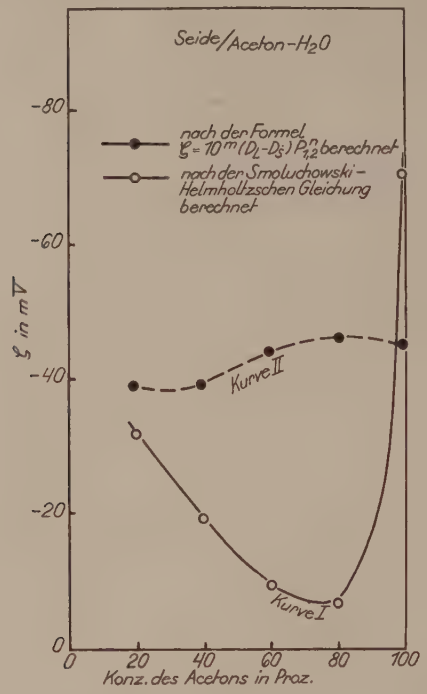


Fig. 3

nur die Ionendoppelschicht, sondern auch die Dipoldoppelschicht beteiligt ist.

In Fig. 4 sind analoge Beziehungen für das System Seide/Äthylalkohol—H_2O wiedergegeben. Daß auch in diesem Falle nahe an der Zusammensetzung des Gemisches, bei der sich freie Aminosäure titrimetrisch wie eine Base verhält, die

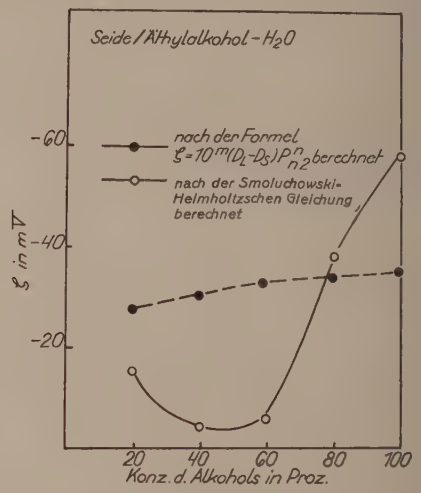


Fig. 4

freien Flüssigkeiten zusammengesetztes Gemisch ist, als gut anwendbar erweist.

Die Ursache für die Differenz zwischen den experimentell erhaltenen und berechneten Werten des ζ-Potentials dürfte nun auf das Vorhandensein der Ionendoppelschicht, d. h. der heteropolaren in Ionen dissoziierbaren Gruppen, also der freien Karboxyl- bzw. Aminogruppen an der Grenzfläche zurückzuführen sein.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, entfernen sich die beiden Kurven völlig der Erwartung entsprechend am weitesten voneinander gerade bei der Zusammensetzung des Gemisches, bei der sich die freien Aminosäuren im allgemeinen titrimetrisch wie einfache Säuren verhalten, also bei 80proz. Konzentration des Azetons.

Würde nun die Ionendoppelschicht für die Entstehung des elektrokinetischen Potentials die entscheidende Rolle spielen, so müßte im obigen Falle das ζ-Potential des Seidenfibroins positiv sein.

Daß sich in der Tat auch in diesem Fall ebenfalls eine negative Ladung zeigt, gibt der Theorie Kanamaru's eine neue Stütze, wonach an dem Entstehen des elektrokinetischen Potentials nicht experimentell erhaltenen Werte im Vergleich mit der nach der oben angegebenen für eine Dipoldoppelschicht anwendbaren Formel berechneten eher höher liegen, dürfte sehr wohl mit der Tatsache erklärt werden, daß die Dissoziierbarkeit der Aminogruppen durch Alkohol bei der betreffenden Konzentration herabgedrückt wird, so daß sich der die negative Ladung steigernde Effekt gegenüber dem die positive Ladung erhöhenden bzw. dem die negative Ladung erniedrigenden hervorragend zeigt.

Bei einer niedrigeren Konzentration als 60 Proz. würde die Aminogruppe vermutlich zu dissoziieren beginnen, so daß der die positive Ladung erhöhende, also die negative Ladung erniedrigende Effekt zum Vorschein kommt.

In Fig. 5 ist die zeitliche Veränderung des ζ-Potentials von Naturseide gegenüber dem Gemisch Azeton—H_2O sowie Alkohol—H_2O bei der Zusammensetzung, bei der die Abweichung vom normalen Verlauf der ζ-Zeitkurve am stärksten ist, noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung läßt sich der Schluß ziehen,

a) daß an der Entstehung des ζ-Potentials an der Grenzfläche der Naturseide gegenüber Aze-

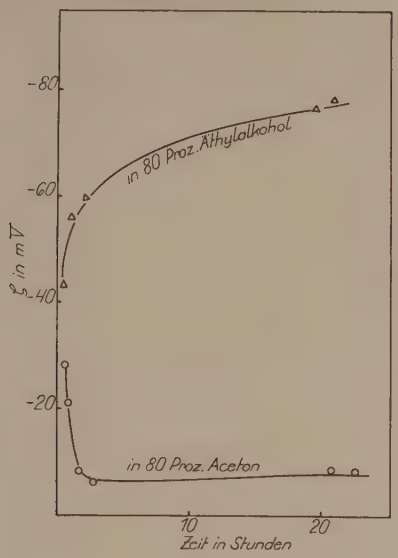


Fig. 5

ton—H_2O sowie Alkohol—H_2O nicht nur die Ionendoppelschicht, sondern auch die Dipoldoppelschicht beteiligt ist,

b) daß in Naturseide freie Amino- und Karboxylgruppen, also freie Aminosäuren vorhanden sind, und

c) daß sich die vorliegende elektrokinetische Untersuchungsmethode zum Nachweis der in kleinen Mengen oder im allgemeinen in Faserproteinen vorhandenen freien Aminosäuren benutzen läßt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde über das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide gegenüber den Gemischen Azeton—Wasser und Äthylalkohol—Wasser verschiedener Zusammensetzungen und dessen zeitliche Veränderung untersucht.

2. Eine starke Abweichung vom normalen Verlauf der ζ-Zeitkurve zeigt sich gerade bei einer Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches Azeton—Wasser sowie Äthylalkohol—Wasser, bei der sich eine freie Aminosäure, wie es nach der Titriermethode gefunden worden ist, wie eine einfache Base bzw. Säure verhält.

3. Aus den Versuchsresultaten wurde darauf geschlossen,

a) daß an der Entstehung des ζ-Potentials an der Grenzfläche der Naturseide gegenüber Azeton—H_2O sowie Alkohol—H_2O nicht nur die Ionendoppelschicht, sondern auch die Dipoldoppelschicht beteiligt ist, und

b) daß in Naturseide freie Amino- und Karboxylgruppen, also freie Aminosäuren vorhanden sind.

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio, Japan.

Über die Viskositätserniedrigung der Nitrozellulose.

Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten, V.

Von K. Kanamaru, T. Takada und Ei-iti Wada (Tokio, Japan).

(Eingegangen am 14. November 1939)

Nach der neueren Mizellartheorie der durchgehenden Hauptvalenzketten ist die Viskosität einer Lösung hochpolymerer organischer Hauptvalenzbindung von zwei Faktoren bestimmt; erstens durch das Verhältnis von den kristallisierten Bereichen zu den nicht kristallisierten und zweitens durch die durchschnittliche Hauptvalenzkettenlänge.

Während die Geschwindigkeit der Auflösung dieser Verbindung in Lösungsmitteln und demzufolge die Viskosität vor dem Dissolutionsgleichgewicht nicht nur vom zweiten Faktor, sondern auch vom ersten bestimmt wird, muß der Gleichgewichtswert der Viskosität hauptsächlich nur vom zweiten Faktor bestimmt werden.

Da man bei den hochpolymeren organischen Hauptvalenzbindungen erwarten kann, daß mit abnehmender Hauptvalenzkettenlänge die Dichte der reaktionsfähigen Endgruppen, also der Ionen oder Dipole, auf der Mizellaroberfläche zunimmt, läßt vermuten, daß sich damit die Lyophilie und demzufolge, nach der Theorie des Verfassers [Kanamaru[1])], das ζ-Potential einer aus so verkleinerten Hauptvalenzketten aufgebauten Bindung gegenüber polaren Flüssigkeiten erhöhen müssen.

[1]) K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937); K. Kanamaru und T. Takada, Kolloid-Z. **86**, 77 (1939).

Es wurde also in der vorliegenden Arbeit die Veränderung des ζ-Potentials und der Sorptionswärme sowie der Sorptionsmenge von Nitrozellulose gegenüber einigen polaren Flüssigkeiten während der Druckerhitzung derselben in Wasser verfolgt, da davon ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus beim Druckkochen der Nitrozellulose in Wasser zu erwarten war.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung der Präparate.

Gereinigte Ramiefasern wurden mit dem Nitriergemisch

(H_2SO_4:HNO_3:H_2O = 42,61:46,01:11,95)

bei 20° C vier Stunden lang nitriert. Danach wurde die überschüssige Säure abgepreßt und das Nitriergut unter Kühlung und Rühren portionsweise in Eisessig eingetragen. Nach gründlichem Abpressen wurde dreimal in frischer 25proz. Essigsäure (jedesmal 3 Stunden lang) zum Sieden erhitzt, dreimal mit Alkohol (jedesmal 5 Stunden lang) gekocht und schließlich zur Entfernung der letzten Spur H_2SO_4 mit öfters gewechseltem kochendem Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Nitrozelluloseprobe mit einem Stickstoffgehalt von 12,86 Proz. wurde unter Druck im Autoklaven verschieden lang gekocht, dann mit destilliertem Wasser gut gewaschen, elektrodialysiert, in einem Vakuumtrockenschrank bei 40° C getrocknet und endlich in einem P_2O_5-Exsikkator lange aufbewahrt. Die Viskosität einer einprozentigen Lösung der so erhaltenen Probe in Azeton wurde bei 20° C mittels eines Ostwald'schen Viskosimeters bestimmt, so daß 5 Präparate mit verschiedenen Viskositäten erhalten wurden, wie die Tabelle I zeigt.

Tabelle I.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Kochdauer (in Stunden)	0	1,0	2,5	4,5	12,0
Rel. Viskosität	100	72,0	24	13	5

(Viskosität des Präparates Nr. 1 = 100)

2. Die angewandten Flüssigkeiten.

a) Wasser. Destilliertes Wasser wurde unter Anwendung eines Kühlers aus Zinn und eines Auffanggefäßes aus Quarz zweimal destilliert (und zwar das erstemal unter Zusatz von H_2SO_4 und Permanganat, und das zweitemal das Destillat davon unter Zusatz von Barythydrat) und zuletzt von Kohlensäure befreit. Seine spezifische Leitfähigkeit betrug $(1{,}0 \sim 1{,}2) \cdot 10^{-6}$.

b) Die organischen Lösungsmittel. Die im Handel befindlichen reinsten Präparate der anzuwendenden organischen Flüssigkeiten wurden nach üblichem Verfahren gereinigt. Sie wurden jeweils sofort nach der Reinigung für das Experiment benutzt. So wurden angewandt:

	Siedepunkt in ° C/760 mm
Äthylalkohol	78,30
Methylalkohol	64,44
Azeton	56,20
Benzol	80,11

3. Die Bestimmung des Strömungspotentials und der spez. Leitfähigkeit.

Das ζ-Potential wurde nach der Strömungspotentialmethode bestimmt. Zur Messung des Strömungspotentials und der spez. Leitfähigkeit diente die früher mitgeteilte Methodik[2]).

4. Die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential.

Aus den bei 20° C erhaltenen Ergebnissen für das Strömungspotential H bei verschiedenem Druck P und die spez. Leitfähigkeit wurde das ζ-Potential nach der bekannten Smoluchowski-Helmholtz'schen Gleichung

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \varkappa_s \cdot H/P$$

errechnet. Wenn H und ζ in Millivolt, P in Zentimeter Quecksilbersäule und $\varkappa_s$ in rez. Ohm ausgedrückt werden, so erhält man für

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^3 \cdot \frac{\eta \cdot \varkappa_s}{D} \cdot H/P\,(\text{mV}).$$

Dabei wurden als Werte der Koeffizienten der inneren Reibung η und der Dielektrizitätskonstante D für jede der Flüssigkeiten bei der betreffenden Temperatur die in den International Critical Tables angegebenen sowie die von G. Åkerlöf und O. A. Short[3]) früher erhaltenen Zahlen benutzt.

5. Die Bestimmung der Sorptionsisotherme.

Die adsorbierte Feuchtigkeitsmenge bei verschiedenen relativen Wasserdampfdrucken wurde nach dem von dem einen der Autoren früher mitgeteilten Verfahren[4]) mit Hilfe der Mc Bain'schen Sorptionswaage bestimmt.

[2]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).

[3]) G. Åkerlöf und O. A. Short, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4125 (1932).

[4]) K. Kanamaru, J. Soc. chem. Ind. Japan **35**, 815 (1932); Kolloid-Z. **77**, 353 (1936).

6. Die Bestimmung der Sorptionswärme[5]).

Zur Bestimmung der Sorptionswärme diente die in Fig. 1 angegebene Anordnung, die aus drei Teilen A, B und C besteht.

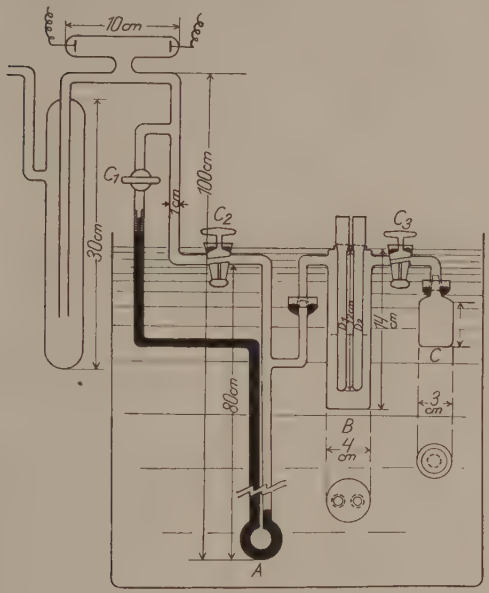


Fig. 1

Da Dämpfe organischer Flüssigkeiten benutzt wurden, wurden zum Abdichten der Verbindungsstelle zwischen diesen Teilen Quecksilberschliffe oder mit Quecksilber abgedichtete Hähne benutzt. Der Teil A ist ein Quecksilbermanometer, welches zur Messung des Dampfdruckes, bei dem der Sorptionsversuch ausgeführt werden sollte, diente. Der Hauptteil B ist ein mit zwei Glasröhren D_1 und D_2 versehenes Gefäß, in dem sich die Sorption abspielen sollte. Das Rohr D_2 ist außen von einer dünnen Haut der zu untersuchenden Nitrozellulose umhüllt, während das Rohr D_1 nackt gelassen wird. Diese Haut wurde in der Weise gebildet, daß man dieses Glasrohr in eine Lösung von Nitrozellulose geeigneter Konzentration eintaucht, herausnimmt und die auf der Glaswand zurückbleibende Nitrozellulose trocknen läßt. Indem man diese Prozedur verschiedene Male wiederholt oder die Lösung variierender Konzentration benutzt, läßt sich eine Haut variierender Dicke bilden. Wenn in das Gefäß B eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Flüssigkeitsdampfes vom Vorratsbehälter C aus eingeleitet wird, so soll an der Glaswand des Rohrs D_2 die Sorptionswärme entwickelt werden. Zur Messung des in dieser Weise verursachten Temperaturunterschiedes der beiden Glasrohre wurde eine Thermosäule von 16 Konstantan-Kupferelementen benutzt, die in den Rohren eingebaut wurde. Die Stärke des Thermostromes wurde mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer gemessen. Die ganze Anordnung war in einem großen Luftthermostaten und der Hauptanteil, wie in Fig. 1 gezeigt wird, wieder in einem Wasserthermostaten untergebracht, so daß die Versuchstemperatur bei 25° C konstant gehalten werden konnte (Schwankung nur $\pm$0,01°C).

In der Regel wurde der Versuch in folgender Weise ausgeführt: Bei geschlossenen Hähnen C_1 und C_3 und geöffnetem Hahn C_2 wurde das Innere des Apparates mittels einer sich an P anschließenden Diffusionspumpe, an die sich eine Cenco-Vakuumpumpe als Vorpumpe anschloß, evakuiert, so daß in dem Raum eine Luftleere von 10^{-4} mm, die mittels des Manometers A genau abgelesen werden konnte, erreicht wurde. Nun wurde der Hahn C_2 geschlossen und der Hahn C_3 geöffnet, so daß eine bestimmte Menge des Dampfes der zu verwendenden Flüssigkeit aus dem Gefäße C nach B strömte und im Raum B ein bestimmter Dampfdruck erzielt wurde, bei dem der Sorptionsversuch ausgeführt werden soll und der wieder mittels des Manometers A abgelesen werden konnte.

Der durch die Sorptionswärme bewirkte Galvanometerausschlag zeigt mit der Zeit einen typischen Verlauf der Ortsänderung und nähert sich dem Temperaturgang entsprechend wieder dem Nullpunkt. Nachdem der Galvanometerausschlag wieder auf Null zurückgekommen ist, wurde der Hahn C_3 geschlossen, die Diffusionspumpe in Betrieb gesetzt und der Hahn C_2 langsam geöffnet. Das Auspumpen wurde nun bei der obengenannten Vakuumhöhe von 10^{-4} mm Quecksilbersäule so lange fortgeführt, bis die mit dem Flüssigkeitsdampf gefeuchtete Nitrozellulosefolie vollständig ausgetrocknet worden war, so daß der Galvanometerausschlag, der während dieser Evakuierung mit der Zeit dem endothermen Desorptionsvorgang entsprechend in der obengenannten entgegengesetzten Richtung ebenfalls einen typischen Gang der Ortsänderung gezeigt hat, wieder auf Null zurückgekommen ist (siehe Fig. 2). Durch Vorversuche mit einer Wiederholung des Sorptions- und Desorptionsvorganges in der obigen Weise wurde die maximale Wärmeentwicklung bei dem dritten oder vierten Sorptionsvorgang

[5]) Y. Tanaka, S. Kambara und K. Hirakawa, J. Soc. chem. Ind. Japan **40**, 263 (1937).

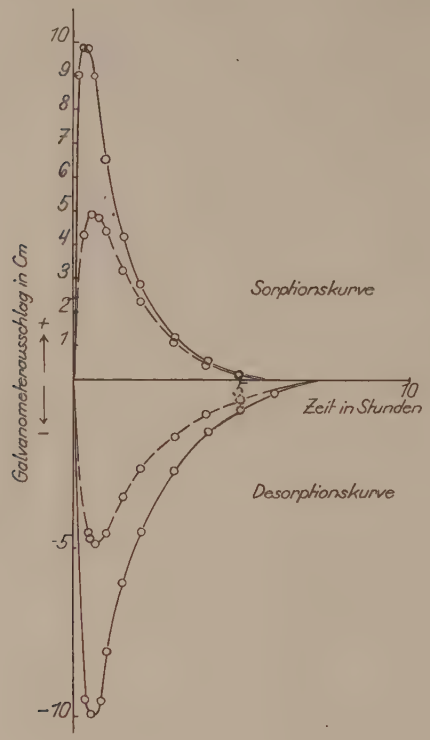


Fig. 2

beobachtet. Mit Hilfe eines Heizwiderstandes, der aus einem um die Wand des Rohrs D_2 gewickelten Manganindraht besteht, wurde nun diese thermoelektrische Bestimmung der Sorptionswärme mit der elektrischen Eichung auf folgende Weise verbunden. Nachdem der Sorptionsversuch ausgeführt und der Galvanometerausschlag in der obigen Weise auf Null justiert worden ist, wird eine bestimmte Menge elektrischer Energie in den Heizwiderstand geschickt und der Galvanometerausschlag wie gewöhnlich abgelesen, so daß eine der beim Sorptionsversuche erhaltenen analoge Kurve für die zeitliche Änderung des Galvanometerausschlags entsteht. Aus dem mittels eines Planimeters gemessenen Flächenraum A_0, der zwischen dieser Eichkurve und der Abszissenachse liegt, und der zugeführten elektrischen Energiemenge W_0 läßt sich nun die Wärmetönung der Sorption W gemäß

$$W = W_0 \frac{A}{A_0}$$

sehr leicht errechnen, worin A der zwischen der beim Sorptionsversuche erhaltenen Ausschlag-Zeitkurve und der Abszissenachse liegende Flächenraum ist.

Auf diese Weise wurde die Sorptionswärme für eine bestimmte Menge (0,001 g) Nitrozellulose an verschiedenen Proben derselben gegenüber verschiedenen Dämpfen gemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in Tabelle II zusammengestellt.

Der Einfachheit halber wurde aus den erhaltenen Ergebnissen für die Sorptionsisotherme nur die Sorptionsmenge bei 80 Proz. relativer Feuchtigkeit in der Tabelle III wiedergegeben.

Die erhaltenen Ergebnisse für die Sorptionswärme sind in Tabelle IV und graphisch in Fig. 3 und 4 dargestellt.

Tabelle II.

Präparat Nr.	Zeit nach d. Eintauchen Std.	Min.	$\varkappa_S$ (mho)	H/P (mV/cmHg)	$-\zeta$ (mV)
			A. Nitrozellulose—H_2O.		
1		35	$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	115,6	33,7
	1		$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	115,6	33,7
	2	40	$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	112,5	32,7
	4	30	$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	116,8	34,0
	6	40	$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	116,8	34,0
	23		$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	114,0	33,2
	23	30	$2{,}747 \cdot 10^{-6}$	113,0	32,9
2		15	$2{,}182 \cdot 10^{-6}$	155,1	35,9
		30	$3{,}062 \cdot 10^{-6}$	107,2	34,7
	1		$2{,}916 \cdot 10^{-6}$	99,5	30,7
	2	25	$2{,}892 \cdot 10^{-6}$	110,5	33,9
	3	35	$2{,}834 \cdot 10^{-6}$	110,8	33,2
	22	50	$2{,}967 \cdot 10^{-6}$	100,6	31,8
3		20	$1{,}870 \cdot 10^{-6}$	209,3	41,23
		40	$1{,}879 \cdot 10^{-6}$	199,3	39,69
	1		$1{,}964 \cdot 10^{-6}$	188,1	39,16
	2		$1{,}980 \cdot 10^{-6}$	184,6	38,74
	3	45	$1{,}980 \cdot 10^{-6}$	181,0	37,98
	6		$2{,}078 \cdot 10^{-6}$	175,7	38,86
	23	5	$2{,}078 \cdot 10^{-6}$	168,4	37,09
	24		$2{,}287 \cdot 10^{-6}$	156,1	37,84
4		20	$1{,}706 \cdot 10^{-6}$	234,8	42,46
		40	$1{,}711 \cdot 10^{-6}$	192,0	34,82
	1		$1{,}652 \cdot 10^{-6}$	188,6	33,02
	2	17	$1{,}587 \cdot 10^{-6}$	190,6	32,06
	5	55	$1{,}587 \cdot 10^{-6}$	190,2	31,99
	23	25	$1{,}556 \cdot 10^{-6}$	191,7	31,62
	23	55	$1{,}686 \cdot 10^{-6}$	184,5	32,97
5		20	$2{,}227 \cdot 10^{-6}$	136,7	32,23
		40	$2{,}254 \cdot 10^{-6}$	136,2	32,53
	1	5	$2{,}320 \cdot 10^{-6}$	139,8	34,37
	2	20	$2{,}368 \cdot 10^{-6}$	134,6	33,77
	4	45	$2{,}368 \cdot 10^{-6}$	128,3	32,19
	6	30	$2{,}468 \cdot 10^{-6}$	128,1	33,50
	25		$2{,}499 \cdot 10^{-6}$	122,6	32,46
	47	15	$2{,}741 \cdot 10^{-6}$	110,7	32,15

Tabelle II (Fortsetzung).

Präparat Nr.	Zeit nach d. Eintauchen Std.	Min.	$\varkappa_S$ (mho)	H/P (mV/cmHg)	$-\zeta$ (mV)
			B. Nitrozellulose—Äthylalkohol.		
1		15	$1{,}939 \cdot 10^{-6}$	18,2	14,6
		30	$1{,}878 \cdot 10^{-6}$	18,1	14,1
	1		$1{,}864 \cdot 10^{-6}$	17,6	13,6
	2		$1{,}841 \cdot 10^{-6}$	17,4	13,2
	3	40	$1{,}864 \cdot 10^{-6}$	16,3	12,6
	6		$1{,}864 \cdot 10^{-6}$	17,3	13,3
	22	25	$1{,}924 \cdot 10^{-6}$	14,4	11,5
	22	55	$1{,}939 \cdot 10^{-6}$	15,3	12,3
3		15	$1{,}241 \cdot 10^{-6}$	49,9	25,60
		35	$1{,}231 \cdot 10^{-6}$	44,4	22,6
	1		$1{,}273 \cdot 10^{-6}$	41,8	22,0
	2		$1{,}290 \cdot 10^{-6}$	39,9	21,3
	3	30	$1{,}312 \cdot 10^{-6}$	37,9	20,6
	6	40	$1{,}352 \cdot 10^{-6}$	34,1	19,1
	23		$1{,}508 \cdot 10^{-6}$	27,3	17,0
	23	30	$1{,}562 \cdot 10^{-6}$	26,7	17,3
4		45	$0{,}8525 \cdot 10^{-6}$	87,7	30,9
	1	10	$0{,}9310 \cdot 10^{-6}$	77,8	30,0
	2	55	$0{,}9729 \cdot 10^{-6}$	70,9	28,5
	3	55	$0{,}9498 \cdot 10^{-6}$	68,6	27,0
	5	55	$1{,}021 \cdot 10^{-6}$	63,5	26,8
	22	3	$1{,}167 \cdot 10^{-6}$	51,0	34,6
	22	35	$1{,}211 \cdot 10^{-6}$	45,7	22,9
5		20	$1{,}972 \cdot 10^{-6}$	32,9	26,8
		40	$1{,}614 \cdot 10^{-6}$	30,8	20,6
	1		$1{,}627 \cdot 10^{-6}$	28,7	22,9
	2	40	$1{,}647 \cdot 10^{-6}$	25,9	17,6
	3	40	$1{,}634 \cdot 10^{-6}$	23,6	16,0
	6	30	$1{,}763 \cdot 10^{-6}$	21,0	15,3
	22	50	$1{,}960 \cdot 10^{-6}$	17,5	14,2
	23	15	$1{,}933 \cdot 10^{-6}$	16,1	12,9

Tabelle III.

Kochdauer in Stunden	Absorbierte Feuchtigkeitsmenge in Proz. (bei 80 Proz. relativer Feuchtigkeit)
0	2,01
2,5	2,40
4,5	2,59

In Fig. 5 sind die Ergebnisse für die zeitliche Veränderung des ζ-Potentials an jedem der Präparate gegenüber Äthylalkohol zusammengestellt. Wie daraus ersichtlich, liegt das ζ-Potential einer Probe gleich nach dem Eintauchen um so höher, je länger die Kochdauer ist, also je stärker sich ihre Viskosität erniedrigt.

Die relative Abnahme des ζ-Potentials $\frac{\zeta_0 - \zeta_\infty}{\zeta_0}$ nimmt auch mit der Kochdauer der Probe zu. Nach Fig. 6 wurden ganz entsprechende Resultate auch für das Potential gegenüber Wasser[6]) erhalten.

Tabelle IV.

Kochdauer in Stdn.	Nitrozellulose/Methylalkohol: Relativer Dampfdruck in Proz.	Sorptionswärme in Cal.	Nitrozellulose/Benzol: Relativer Dampfdruck in Proz.	Sorptionswärme in Cal.
0	40	0,57	36	0,28
	63	0,93	42	0,37
	94	1,08	82	0,91
4	38	0,56		
	66	0,99	—	—
	96	1,92		
6	35,5	0,66	47	0,35
	66,5	1,13	74	0,57
	97	2,34	90	0,78
12	36,0	0,71	34	0,17
	62,0	1,11	66,4	0,41
	95,0	2,10	85,0	0,57

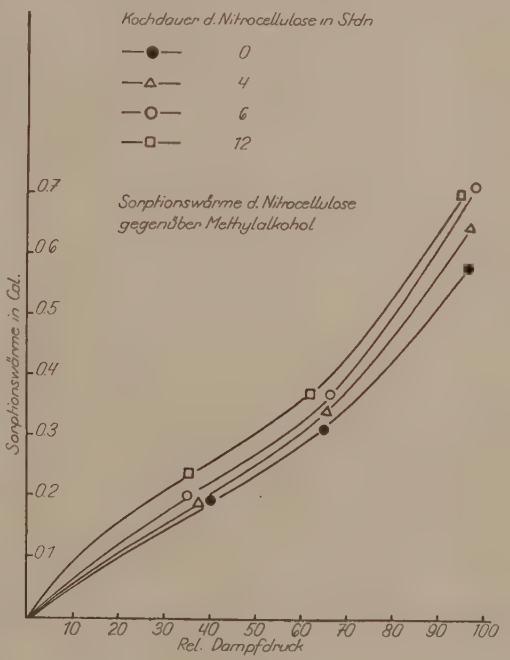


Fig. 3

[6]) Daß das ζ-Potential dieser Proben gegenüber Wasser viel höher liegt als das der früher untersuchten Nitrozelluloseproben, während das ζ-Potential derselben gegenüber Äthylalkohol dem früher mitgeteilten (K. Kanamaru, Cellulose Ind. 7, 10, 1931) beinahe gleich ist, dürfte darauf beruhen, daß in den für die vorliegende Arbeit benutzten Proben wegen der Unvollständigkeit der Stabilisierungsbehandlung derselben noch eine kleine Menge H_2SO_4 zurückgeblieben ist. (Darüber sind jetzt die Untersuchungen im Gang und es wird später noch Ausführliches mitgeteilt werden.)

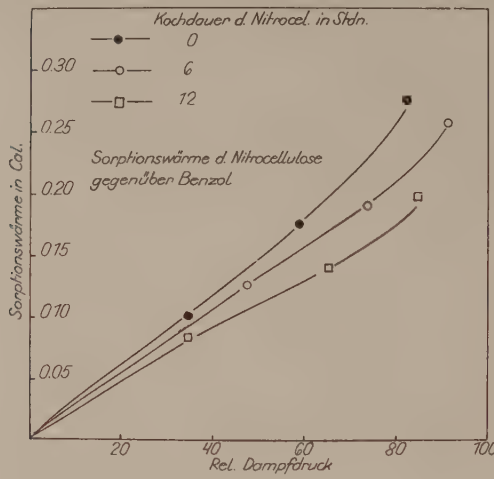


Fig. 4

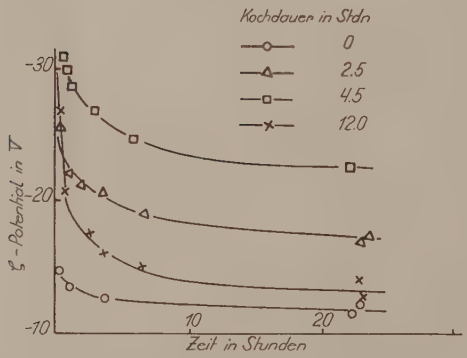


Fig. 5. Das ζ-Potential der Nitrozellulose gegenüber Äthylalkohol.

Fig. 6

Aus diesen Ergebnissen für das ζ-Potential läßt sich nach der durch den einen der Autoren (Kanamaru) früher abgeleiteten Regel[7]) erwarten, daß die Solvatationsfähigkeit der Nitrozelluloseproben in den polaren Flüssigkeiten wie Wasser oder Äthylalkohol mit ihrer Kochdauer, d. h. abfallenden Viskosität, ansteigt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für Sorptionsmenge und Sorptionswärme sind also gerade so wie die erwarteten. Besonders deutlich ist diese Beziehung aus den Ergebnissen für die Sorptionswärme ersichtlich; während die Sorptionswärme des stark polaren Methylalkohols mit der Kochdauer der Proben, also mit abnehmender Viskosität derselben, zunimmt (siehe Fig. 3), nimmt die des nicht polaren Benzols im Gegenteil damit ab (siehe Fig. 4).

Aus der Zunahme der Lyophilie der Nitrozellulose gegenüber stark polaren Flüssigkeiten bzw. der Abnahme derselben gegenüber nicht polaren Flüssigkeiten läßt sich auch aus der von den Autoren früher abgeleiteten Folgerung vermuten, daß die Nitrozelluloseprobe mit ihrer Kochdauer stärker polar wird, also stark polare Gruppen darin zunehmen.

Da der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose durch deren Druckerhitzen kaum verändert wird, ist diese Zunahme der polaren Gruppen darauf zurückzuführen, daß Erhitzung der Nitrozellulose in Anwesenheit von Wasser auf höhere Temperatur auf die Nitrozellulose-Hauptvalenzketten hydrolytisch wirkt und die erhöhte Dichte der in dieser Weise entstandenen reaktionsfähigen Endgruppen (Ionen bzw. Dipole) auf der Mizellaroberfläche zur Erhöhung der Lyophilie bzw. des anfänglichen ζ-Potentials (sowie zur Vergrößerung des Wertes $\frac{\zeta_0 - \zeta_\infty}{\zeta_0}$) der Nitrozellulose gegenüber stark polaren Flüssigkeiten Anlaß gibt.

In der folgenden Tabelle sind die Beziehungen zwischen den Ergebnissen für das ζ-Potential und den für die lyophilen Eigenschaften der Nitrozelluloseproben verschiedener Viskositäten noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Es stehen also alle Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit der früher vorgeschlagenen Theorie eines der Autoren (Kanamaru) über die Lyophilität der festen Phase im Einklang.

[7]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936); K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937); K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).

Tabelle V.

Kochdauer	Relative Viskosität	Das anfängliche ζ-Potential (ζ_0) in mV		Die relative Abnahme des ζ-Potentials $((\zeta_0-\zeta_\infty)/\zeta_0)$		Sorptionswärme bei 50 Proz. rel. Dampfdruck (in Cal)		Sorptionsmenge bei 80 Proz. rel. Feuchtigkeit (in Proz.)
		in Wasser	in Äthylalkohol	in Wasser	in Äthylalkohol	in Methylalkohol	in Benzol	
0	100	33,7	14,7	2,4	16,7	0,23	0,14	2,0
1,0	72	35,9	—	8,4	—	—	—	—
2,5	24	41,3	25,6	10,2	24,8	—	—	2,4
4,0	—	—	—	—	—	0,25	—	—
4,5	13	42,5	30,9	25,5	26,4	—	—	2,6
6,0	—	—	—	—	—	0,27	0,12	—
12,0	5	—	31,0	—	51,9	0,31	0,10	—

Zusammenfassung.

1. Die Veränderung des ζ-Potentials und die Sorptionsmenge und Sorptionswärme von Nitrozellulose gegenüber einigen polaren Flüssigkeiten wurden in Abhängigkeit von der Dauer der Druckerhitzung derselben in Wasser verfolgt.

2. Es wurde also gefunden, daß das ζ-Potential ζ_0 der Nitrozellulose gleich nach dem Eintauchen der Probe sowie die relative Abnahme des ζ-Potentials $\frac{\zeta_0-\zeta_\infty}{\zeta_0}$ mit ihrer Kochdauer bzw. abfallenden Viskosität zunimmt.

3. Diese Ergebnisse sind also gerade so, wie sie nach der von einem der Autoren früher abgeleiteten Theorie über die Lyophilie der festen Phase zu erwarten waren, in Anbetracht der Tatsache, daß die Solvatationsfähigkeit einer Nitrozellulose in solchen polaren Flüssigkeiten wie H_2O oder Äthylalkohol mit ihrer Kochdauer bzw. abfallenden Viskosität ansteigt.

Aus dem Bakteriologischen Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Jena.

Zur Methodik der Bestimmung der maximalen Porenweite von Filtern.

Von H. Knöll (Jena). (Eingegangen am 22. Dezember 1939)

In einer Notiz „Zur Ermittelung der Porenweite keramischer Filter und von Glasfiltern durch die Systeme „Luft—Flüssigkeit" und „Flüssigkeit—Flüssigkeit" (1) geht Schnurmann auf eine Arbeit ein (2), die sich mit einer Untersuchung der Methodik des maximalen Blasendrucks beschäftigt. Das Blasendruckverfahren wurde von H. Bechhold (3) im Anschluß an eine Arbeit von M. Cantor (4) entwickelt, um die maximalen Porenweiten von Filtern bestimmen zu können[1]).

Prinzip des Blasendruckverfahrens.

Ein Filter oder eine Einzelkapillare werden mit einer Flüssigkeit von der Kapillaritätskonstante α überschichtet, so daß die Flüssigkeit in die Poren des Filters bzw. in das Lumen der Einzelkapillare eindringt. Von unten her preßt man nun Luft in die Poren des Filters oder in die Einzelkapillaren und bestimmt an einem angeschalteten Manometer den Druck, bei dem vom Filter die erste Blasenkette aufsteigt bzw. von der Kapillare sich die erste Gasblase löst. Von diesem Druck ist der Druck der über der Filterfläche oder der Kapillare stehenden Flüssigkeitssäule abzuziehen. Aus dem so erhaltenen Druckwert ist nach der Bechhold'schen Formel der Durchmesser der maximalen Pore zu berechnen.

$$D = \frac{4 \cdot \alpha \cdot 760 \cdot 10^4}{p \cdot 1{,}033 \cdot 10^6} \qquad (1)$$

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die in dieser Arbeit von Bechhold gegebene Beziehung zwischen Blasendruckwert und Durchmesserwert um eine Zehnerpotenz falsch ist. Bechhold gibt an, daß ein Druck von einer Atmosphäre einem Durchmesserwert von 0,3 μ entspricht. Nach der Formel [1] gerechnet entspricht aber ein Druck von 760 mm Hg einem Durchmesser von 2,81 μ für Wasser als Sperrflüssigkeit. Dieser Fehler, auf den schon Zsigmondy (5) hinweist, hat zu einer Reihe falscher Durchmesserbestimmungen geführt. So sollen z. B. die Tiegel A I der Berliner Porzellanmanufaktur einen mittleren Durchmesser von 0,60 μ haben. Bei den von P. H. Prausnitz (6) gemessenen Tiegeln ergab sich ein Durchmesser von 4,8 μ. Der gleiche Fehler führte auch neuerdings zu falschen Größenangaben und Auffassungen bei Ultrafiltern für bakteriologische Zwecke in einer Arbeit von H. Lodenkämper (7). Vgl. hierzu H. Knöll (8); dort eine Tabelle über Beziehungen von Druckwerten und Porendurchmessern bei Verwendung verschiedener Sperrflüssigkeiten.

D = Durchmesser in μ; α = Kapillaritätskonstante in dyn/cm; p = Blasendruckwert in mm Hg.

Die Nachprüfung dieses Verfahrens zunächst an Einzelkapillaren, dann an Jenaer Glasfiltern ergab, daß für die Größe des Blasendruckwertes die Geschwindigkeit des Druckanstiegs des Prüfgases von ausschlaggebender Bedeutung ist. Schaltet man nach dem Gasen der Kapillare die weitere Druckzufuhr ab und bestimmt dann den Druck, bei dem die Kapillare nicht mehr gast, so zeigt es sich, daß aus diesem Wert, der als LP-Wert bezeichnet wurde, unabhängig von der Länge der Kapillare und Geschwindigkeit des Druckanstiegs bzw. -abfalls, der Durchmesser der Kapillarmündung zu berechnen ist. Versuche an Kapillaren mit Verengungen zeigten nun, daß dieser LP-Druckwert nur den Durchmesser der Austrittsstelle der Luft bei kreisrunden Kapillaren bestimmen läßt. Der Druckwert nach dem Blasendruckverfahren mit ansteigendem Druck gibt dagegen wohl ein relatives Maß für die engste Stelle der Kapillare, gestattet jedoch nicht, den wahren Durchmesser dieser Stelle zu berechnen. Wie sehr der Druckwert für das Gasen der Kapillare bei ansteigendem Druck von der Geschwindigkeit des Druckanstiegs abhängig ist, zeigt Fig. 1 [aus Arbeit (2)]. Diese an Kapillaren gefundenen Tatsachen zeigten sich auch an den Jenaer Glasfritten der verschiedensten Porosität.

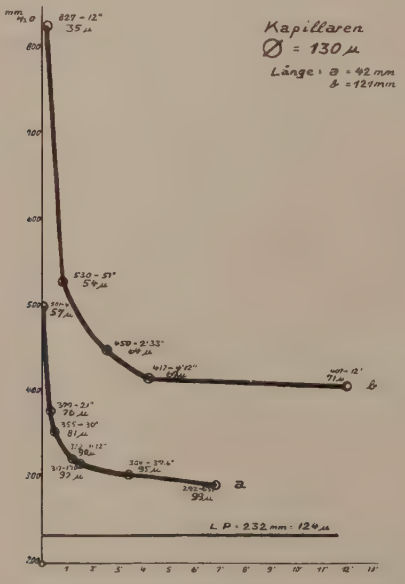


Fig. 1

Tabelle I.

Zeit bis zum Gasen der ersten Pore	Druck beim Gasen der ersten Pore (EP-Wert) mm Hg	Durchmesser der Pore nach Bechhold in μ
10 Sek.	600	1,25
20 „	564	1,33
51 „	460	1,65
2 Min. 28 „	419	1,80
7 „ 22 „	368	2,06
15 „	363	2,09

Tabelle I aus einer bakteriologischen Arbeit (9) zeigt die Durchmesserwerte, die man für das gleiche Filter aus den Blasendruckwerten bei verschiedenen Druckanstiegszeiten berechnet; je langsamer man den Druck ansteigen läßt, um so niedriger ist der Druckwert beim Gasen. Um aber nun zu einem praktisch brauchbaren Blasendruckwert zu kommen, wurde eine Standardmeßapparatur entwickelt, bei der alle Filter mit der gleichen Druckanstiegsgeschwindigkeit gemessen werden können. So erhält man für die einzelnen Filter untereinander vergleichbare Werte, die dann mit dem Ergebnis von Sterilfiltrationsversuchen in Beziehung gesetzt werden können. Die Durchmesserwerte, die nach der Bechhold'schen Formel aus den so erhaltenen Blasendruckwerten zu errechnen sind, sind rein fiktive Werte. Sie geben keinen realen Durchmesserwert an. Hierzu bemerkt nun Schnurmann:

„Bei konstantem Druckanstieg auf der einen Seite eines Filters oder einer Einzelkapillare wird die Einstellung des Gleichgewichts nicht abgewartet und Knöll findet bei solcher Arbeitsweise, wie erwartet werden muß, einen zu hohen Druckwert für das Gasen der Poren und rechnet daraus einen niedrigeren Porendurchmesser aus, als die Messung des Durchmessers der Einzelkapillare unter dem Mikroskop ergibt." Die Cantor'sche Formel ist ohne Zweifel als eine Gleichgewichtsbedingung abgeleitet. Das Bechhold'sche Blasendruckverfahren aber kann den Bedingungen der Cantor'schen Formel gar nicht entsprechen. Das nachzuweisen war ja Aufgabe der angegriffenen Arbeit. Über den wesentlichen Faktor, nämlich die Geschwindigkeit des Druckanstiegs, sagt die grundlegende Bechhold'sche Arbeit nichts. Aus den Druckwerten werden für Filterkerzen Durchmesserwerte auf $\frac{1}{100}\mu$ ausgerechnet. In einer Arbeit von Bechhold und Schnurmann (10), in der nach Schnurmann der Wert der Cantorschen Formel für die Bestimmung der Porenweiten von keramischen Filtern und Glasfiltern eingehend

untersucht und diskutiert wird, wird zu diesem wesentlichsten Faktor des Druckanstiegs nur angegeben: „Nach ausreichender Trocknung nimmt man die Kerze von der Saugleitung ab und verbindet sie sofort mit der Druckluftflasche unter Parallelschaltung eines Manometers. Der Druck wird langsam gesteigert. Um das zu erreichen, ist zwischen die Druckflasche und die Kerze ein Vorratsgefäß eingeschaltet zum Druckausgleich. Der Druck wird so lange gesteigert, bis man das erste Luftbläschen aus der Kerze austreten sieht. Dieser Druck p_1 liefert den Wert für die größte Pore." Aus diesen Druckwerten werden dann Durchmesserwerte auf ein Zehntel μ genau ausgerechnet, und z. B. in einer Arbeit von Bechhold „Porengröße von Bakterienfiltern und Siebwirkung" (11) mit mikrometrisch ausgemessenen Bakteriengrößen in Beziehung gebracht. Diese Angaben über die Geschwindigkeit des Druckanstiegs des Prüfgases in der Arbeit von Bechhold-Schnurmann können nicht als genügend angesehen werden. Der Begriff „langsam" ist sehr dehnbar und muß vor allem dann vermieden werden, wenn es sich um die Charakterisierung des für die Bestimmung einer Porenweite wesentlichsten Faktors handelt. So langsam man den Druck aber auch ansteigen läßt, man wird mit dem errechneten Durchmesserwert sich dem gemessenen Durchmesserwert nur nähern. Wie z. B. aus Fig. 1 an relativ weiten Kapillaren zu sehen ist, erlaubt ein Blasendruckwert bei einem Druckanstieg in 13 Minuten, der gewiß als langsam anzusehen ist, nicht den wirklichen Kapillardurchmesser zu bestimmen. Es muß also schon aus diesen Gründen die Behauptung aufrecht erhalten werden, daß das Blasendruckverfahren keinen realen Durchmesserwert ergeben kann. So schreibt in der neuesten Arbeit (12) über die Fragen zur Messung der Porosität von Filtern H. Witzmann über das Luftblasenverfahren zur Bestimmung von Porenweiten abschließend:

„Zusammenfassend sei betont, daß die Luftblasenmethode insonderheit in Hinblick auf die Knöll'schen Einwände wohl nur ein relatives Maß für den mittleren Durchmesser der weitesten Pore eines Filtersystems zu ermitteln gestattet. Zur Absolutbestimmung von Porenweiten muß sie jedoch abgelehnt werden."

Bestimmung der Blasengröße an feinen Einzelkapillaren und Filtern.

Der zweite Teil der Schnurmann'schen Notiz gibt Gelegenheit zu experimenteller Prüfung. Das Blasendruckverfahren fordert, daß der Druck, der beim Aufsteigen der ersten Blasenkette von der Filteroberfläche abgelesen wird, ein Maß für die Porenweite ist. Schnurmann behauptet nun:

„Bei der Messung von Filtern mit nahe benachbarten Poren, die mikroskopisch oder submikroskopisch sind", wird es „immer unmöglich sein anzunehmen, daß der mittels des maximalen Blasendruckverfahrens zuerst sichtbar werdende Meniskus ein Maß für die größte Pore ist. Statt dessen scheint er eine Gruppe von benachbart liegenden weitesten Poren anzuzeigen, die beobachtbar werden durch Vereinigung der submikroskopischen Flüssigkeitsmenisken".

Wie aus diesen zum Teil unklaren (submikroskopischen Flüssigkeitsmenisken?) Angaben, vor allem aber den beiden zum Beweis zitierten Arbeiten (10) und (13), wohl geschlossen werden kann, meint Schnurmann folgendes:

Die Luftbläschen, deren Erscheinen bei dem Blasendruckverfahren den Zeitpunkt der Manometerablesung bestimmen, sind durch Vereinigung mikroskopisch kleiner Luftbläschen entstanden. Die Luftbläschen aus Einzelporen sind so klein, daß sie mikroskopisch nicht zu sehen sind, also kann erst dann makroskopisch eine Luftblasenkette gesehen werden, wenn aus mehreren benachbart liegenden, gleichzeitig gasenden Poren sich die mikroskopischen Luftbläschen zu makroskopischen vereinigen. Die erste Folgerung aus dieser Auffassung wäre die, daß nur benachbart liegende weiteste Poren überhaupt festgestellt werden können. Einzelliegende können nicht erkannt werden, weil die Luftbläschen, die aus ihnen aufsteigen, zu klein sind. Da bei der Bakterienfiltration anzunehmen ist, daß die Einzelkeime eben auch durch eine einzelne „maximale Pore" durchgehen, so müßten Differenzen zwischen Blasendruckwerten und Filtrationsergebnissen gefunden werden, wenn man nicht annehmen will, daß größte Poren nur in der Mehrzahl zusammenliegen. Die Resultate von vielen Hunderten genauestens durchgeführten Filtrationsversuchen bieten hierfür keinen Anhalt.

Dagegen erhebt sich die Frage, wie groß denn eigentlich die Luftblasen sind, die beim Blasendruckverfahren bei der Prüfung feinster Kapillaren entstehen. Wenn es möglich ist, Kapillaren genügender Feinheit herzustellen und mit dem Blasendruckverfahren zu prüfen, so müßten sich Beziehungen zwischen dem aus dem Blasendruckwert berechneten Durchmesserwert, dem mikrometrisch bestimmten realen Durchmesserwert des Kapillarlumens und vor allem der Luftblasengröße herstellen lassen.

Es wurden dazu aus Kapillaren von etwa 100 μ innerem Durchmesser und 4—5 mm äußerem Durchmesser feinste Kapillaren gezogen. Diese Kapillaren wurden in Stücke von 10 cm geteilt und an den Enden zugeschmolzen. Die Kapillaren wurden sodann nach einer rohen Messung ihres Durchmessers der Größe nach geordnet. Zum Versuch wurden 10 mm lange Kapillarstücke mit Wasserglas-Magnesiakitt in ein Glasgefäß nach Fig. 2 eingekittet. Als Sperr-

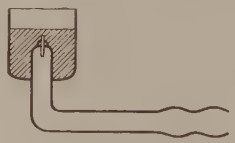


Fig. 2

flüssigkeit wurde Tetrachlorkohlenstoff wie bei der Bakterienfilterprüfung verwandt. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde vorher, um ihn von feinsten Schwebeteilchen zu befreien, durch ein Bakteriendruckfilter gegeben. Zur Messung der Blasengröße aus der maximalen Pore von Bakterienfiltern wurden solche ausgesucht, die ungefähr in der Mitte zuerst gasten. Von Bakterienfilternutschen der Form 11 G 5 auf 3 wurde der Glasmantel in einer Höhe von etwa 10 mm über der Filterplatte abgeschnitten, so daß dann die Oberfläche bequem mit dem Mikroskop einzustellen war. Mit einem Mikroskop wird auf die Austrittsöffnung der Kapillare bzw. der zuerst gasenden Pore der Filterplatte eingestellt. Mit einem Okularmikrometer läßt sich dann die Größe der austretenden Luftblasen ausmessen.

Die Kapillaren und die Bakterienfilter wurden nach dem Standardblasendruckverfahren (2), also bei dem gleichen konstanten Druckanstieg gemessen. Bei dem Blasendruckwert, bei dem die Kapillare bzw. das Filter zuerst gaste, wurde auch die Blasengröße bestimmt.

Fig. 3 zeigt das Resultat einiger solcher Messungen. Auf der Abszisse ist der Kapillardurchmesser, wie er sich aus den Blasendruckwerten von der Formel [1] errechnet, in μ aufgetragen. Ihnen entsprechen die auf der Ordinate in μ aufgetragenen Blasendurchmesser der Kurve I. Die Zahlen bei diesen Punkten geben in Sekunden den zeitlichen Blasenabstand an. Nach Bestimmung des Blasendruckwertes wurde bei jeder Kapillare mikrometrisch der reale Durchmesser des Kapillarlumens an der Kapillarmündung bestimmt. Die Kapillaren wurden dazu mit Plastilin senkrecht auf einem Objektträger befestigt. Dann wurde zunächst mit schwacher Vergrößerung die Kapillarmündung in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht und darauf mit einem starken Trockensystem und einem Okularschraubenmikrometer der Durchmesser des Kapillarlumens bestimmt. Der untere Teil der graphischen Darstellung von Fig. 3 zeigt nun das Verhältnis der aus dem Blasendruckwert errechneten und den mikrometrisch ausgemessenen Kapillardurchmessern. So entspricht z. B. einem errechneten Durchmesser von 1,13 μ ein gemessener Durchmesser von 2,8 μ. Kurve II verbindet drei Blasendruckwerte für zwei 11 G 5 auf 3 Bakterienfilter, je einen mittel und grob, und einen G 4 Glasfiltertiegel. Auf der Abszisse sind ihre aus den Blasendruckwerten errechneten Porendurchmesserwerte aufgetragen.

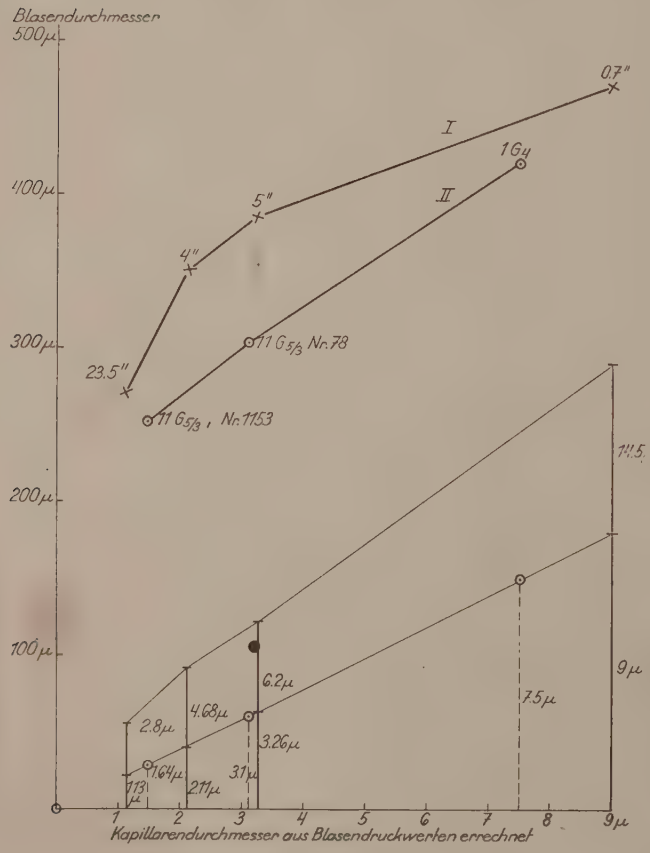


Fig. 3

Es sei erwähnt, daß bei späteren Messungen der Blasengröße bei Bakterienfiltern sich die Blasendurchmesser in Beziehung zum Porendurchmesser nicht immer der Kurve II einfügten. Die Blasendurchmesser betrugen aber übereinstimmend um 200—300 μ[2]).

Das Ergebnis dieser Messungen ist in verschiedener Hinsicht bemerkenswert:

[2]) Eingehendere Untersuchungen über die Abhängigkeit von Blasengrößen aus Filtern und Einzelkapillaren in Abhängigkeit vom Gasdruck und den Eigenschaften der Sperrflüssigkeiten sind in Arbeit.

1. Es zeigt sich ganz deutlich, daß die Größe der Gasblasen aus diesen feinsten Kapillaren, deren Lumen nach dem Blasendruckverfahren in die Größenordnung der Bakterienfilter fallen, den Blasengrößen, die beim Prüfen von Bakterienfiltern auftreten, durchaus entspricht.
2. Die Blasendruckwerte der Kapillaren in dem den Bakterienfiltern entsprechenden Größenbereich ergeben rechnerisch Durchmesserwerte, die etwa halb so groß wie die mikrometrisch ausgemessenen realen Durchmesserwerte sind. Man wird also vorsichtig unter Berücksichtigung der verschiedenen Wegfängen den „realen" Durchmesser der maximalen Bakterienfilterporen auf ungefähr das Doppelte der nach dem Standardverfahren aus der Bechhold-schen Formel bestimmten Werte schätzen können.

Es erscheint vielleicht zunächst die langsame Blasenfolge in der feinsten Einzelkapillare im Vergleich zu der raschen Blasenfolge bei den Bakterienfiltern erstaunlich. Hierbei ist zu bedenken, daß bei der feinsten Einzelkapillare die gesamte Luftmenge nur diesen einen Weg von 10 mm = 10000 μ Länge und 2,8 μ Durchmesser zur Verfügung hat. An einer Kapillare wurde einmal die Hälfte abgeschnitten, sogleich sank der Zeitabstand der Blasenfolge auf die Hälfte. Bei den Bakterienfiltern beträgt die eigentliche Bakterienfilterschicht 2 mm. Für den Lufttransport steht nicht nur eine einzige Kapillare zur Verfügung, sondern ein „Kegel" von Kapillarsystemen, dessen Spitze die gasende Pore ist. Dies kommt auch sehr schön in den von Schnurmann zum Beweis der Richtigkeit seiner Auffassungen angeführten Fig. 7, 8 und 9 der Arbeit (2) zum Ausdruck. Fig. 9 ist als Fig. 4 hier noch einmal abgedruckt. Sie zeigt neun in kurzen Zeitabständen aufgenommene Bilder des gleichen Bakterienfilters. Wird ein Bakterienfilter mit Tetrachlorkohlenstoff gut getränkt, so kann man eine allmähliche Grauverfärbung feststellen. Der Tetrachlorkohlenstoff füllt die Lufträume zwischen den einzelnen Glaskörnchen völlig aus. Prüft man das Filter dann nach dem Blasendruckverfahren, so bemerkt man bei steigendem Druck, daß an einer oder mehreren Stellen in dem gleichmäßigen Grau hellere Flecke auftreten, die langsam größer werden; dies zeigt Fig. 4. In der Mitte eines solchen weißlichen Fleckes erscheint dann die erste Blasenkette. Hierzu wurde in der ersten Arbeit bemerkt: „Es ist dies aus dem Grunde besonders interessant, weil man hier deutlich beobachtet, daß eine maximale Pore nicht etwas von dem übrigen Porensystem völlig Isoliertes darstellt, sondern daß sie damit in engem Zusammenhang steht." Aus dieser Verfärbung der Filterplatte geht hervor, daß die Luft aus einer Reihe von Porensystemen in die zuerst gasende kapillare Öffnung nachströmen kann. Ein Beweis für die Auffassung, daß mehrere Poren gasen, kann in dieser Erscheinung nicht erblickt werden. Auch direkte mikroskopische Beobachtung der gasenden Oberfläche von Bakterienfiltern ergab hierfür keinen Anhalt. Den Lufttransport durch die Filterplatte muß man sich also etwa so vorstellen: zunächst wird die Flüssigkeit aus dem unteren Teil des Porensystems nach oben verdrängt. In den weitesten Poren eilt die Luft voran und sucht sich stets den leichtesten Weg. Ist die Oberfläche erreicht, so beginnt die Platte an einer Stelle zu gasen. Auch wenn diese Pore vor den anderen nur einen minimalen Vorsprung hat, so tritt ein Druckabfall beim Gasen dieser Pore ein. Erst bei höher steigendem Druck können dann auch die der ersten näher benachbarten Poren zu gasen anfangen.

Fig. 4

Zusammenfassung.

Das Bechhold'sche Blasendruckverfahren kann bei der Bestimmung maximaler Filterporenweiten keine realen Durchmesser geben.

Es wird gezeigt, daß feinste Einzelkapillaren mit Lumen, die nach dem Standardblasendruckverfahren die gleichen Blasendruckwerte und daraus gerechnet gleiche Porendurchmesser wie die maximalen Poren von Bakterienfiltern haben, auch Luftblasen entsprechender Größe wie Bakterienfilter geben.

Es besteht keinerlei Grund zur Annahme Schnurmann's, daß die bei feinen Filtern sichtbar werdenden Gasblasen beim Blasendruckverfahren durch Vereinigung mikroskopischer Bläschen aus gleichzeitig gasenden benachbarten Poren entstehen.

Schrifttum.

1. R. Schnurmann, Kolloid-Z. **87**, 127 (1939).
2. H. Knöll, Kolloid-Z. **86**, 1 (1939).
3. H. Bechhold, Z. physik. Chem. **64**, 328 (1908).
4. M. Cantor, Ann. Physik (N. F.) **47**, 399 (1892).
5. R. Zsigmondy, Kolloidchemie I. Teil (Leipzig 1925).
6. P. H. Prausnitz, Glas- und keramische Filter im Laboratorium (Leipzig 1933).
7. H. Lodenkämper, Zbl. Bakter. **139**, 214 (1937).
8. H. Knöll, Zbl. Bakteriol. Abt. I **143**, 479 (1939).
9. H. Knöll, Z. Hyg. **121**, 298 (1938).
10. H. Bechhold und R. Schnurmann, Z. physik. Chem. Abt. A **142**, 1 (1929).
11. H. Bechhold, Z. Hyg. **112**, 413 (1931).
12. H. Witzmann, Chem. Fabrik **12**, 345 (1939).
13. R. Schnurmann, Kolloid-Z. **80**, 149 (1937).

Aus der Physik.-chem. Abteilung (Kolloidchemie) des physiolog.-chem. Institutes an der Universität Wien.

Filter mit bekannter, gleicher Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen.

Von Johann Berndel (Wien). (Eingegangen am 9. Januar 1940)

Dem Chemiker stehen heute eine verhältnismäßig große Anzahl von Filtern zur Verfügung. Entsprechend den Erfordernissen seiner Arbeit bedient er sich der nur wenig beständigen Zellulosefilter oder der gegen Alkalien, Säuren, Druck und Hitze widerstandsfähigeren Filter aus Glas oder Porzellan. Der Kolloidchemiker, der auf Feinheit der Poren Wert legen muß, verwendet tierische und künstliche Membranen oder besonders präparierte Tonfilter.

So vielfältig die Filter ihrem Material nach auch sind, so ähneln sie sich in einem: ihre Struktur ist mehr oder weniger willkürlich, Feinheit und Form, Anzahl und Weg ihrer Poren sind höchstens annähernd bekannt. Nach dem Gesetz der Wahrscheinlichkeit kann man, was diese Merkmale betrifft, zur Charakterisierung der Filter obere und untere Grenzen ziehen. Die Spanne zwischen diesen ist aber ungleich größer, wenn wir die Filter mit ihren Vettern, den Sieben, vergleichen.

Mit Hilfe von Sieben kann Schotter so säuberlich der Größe nach getrennt werden, daß sich die Körner innerhalb einer Fraktion nur um Bruchteile ihrer Größe unterscheiden. Bei der mit Filtern angestellten Trennung beträgt der Größenunterschied allenfalls ein Vielfaches der Teilchengröße. Weiter wird diese Arbeit auch dadurch erschwert, daß infolge des krummen und ungleich weiten Weges der Poren durch das Filter dieses leicht verstopft wird.

Es erscheint selbstverständlich, daß sich, wenn es gelänge, genügend feine vollkommen exakt arbeitende Filter herzustellen, besonders auf dem Gebiete der Kolloidchemie neue Möglichkeiten eröffneten.

Wenn man ein bis zur Zähflüssigkeit erhitztes Glasrohr auszieht, so bleibt die Öffnung erhalten, nur ist sie proportional der Streckung kleiner geworden. Reißen des zu dünnen und deshalb rasch erkaltenden Rohres setzt einer beliebig weiten Streckung und Verengung eine Grenze. Auch ist mit einer einzelnen, wenn auch genügend feinen und geraden Pore wenig anzufangen. Beide Nachteile können beseitigt werden, wenn es gelingt, das Rohr bei dieser Streckung beizeiten mit seinesgleichen zu verstärken. Diese Vereinigung müßte sich zum Unterschied von bereits bekannten Methoden zur Verschmelzung von Glasröhren so exakt durchführen lassen, daß die Kanäle erhalten bleiben, selbst wenn sie von größter Feinheit sind, während die Zwischenräume zwischen den Röhren vollkommen verschwinden.

Auf dieser Überlegung beruht ein von mir ausgearbeitetes und zum Patent angemeldetes Verfahren, das es ermöglicht, Spinnbrausen und Filter, die den oben beschriebenen Anforderungen entsprechen, herzustellen.

Nach dem Verfahren werden Stäbe mit einer Anzahl sie der Länge nach durchziehenden Kapillaren hergestellt. Mehrere solcher Stäbe werden dann nahtlos zu einem neuen vereint und gestreckt, deren mehrere werden nochmals gebündelt usf. Die Hohlräume bleiben dabei erhalten. Durch Strecken der Bündel auf die Dicke der ursprünglichen Stäbe verfeinern sich

die Poren fortschreitend und durch Teilen des bei x-ten Querschnitt auch x-fach so lang gewordenen Stabes erhält man immer wieder die zum Bündeln notwendige Anzahl von Stäben.

Wenn man von einem Stab mit genügender Anzahl und genügend feinen Poren Platten normal zu seiner Achse abtrennt, erhält man Filterplatten; die Wege der Poren durch die filtrierende Wand sind in diesem Falle gerade und parallel. Der Durchmesser der untereinander gleichgroßen Poren kann gemessen oder errechnet werden.

Unter den primitiven Verhältnissen, unter denen ich arbeitete, erwies es sich als am zweckmäßigsten, von Anfang an Stäbe zu nehmen, bei denen 6 Längskanäle um einen im Zentrum befindlichen gelagert sind. Bei fortwährender Bündelung von je 7 steigt die Zahl der Längskanäle wie die Potenzen dieser Zahl. Die Porenweite nahm in dem von mir durchgearbeiteten Falle gleich den negativen Potenzen von 4 ab.

Es ergibt sich also folgendes Bild der Zunahme der Porenanzahl bzw. der Abnahme ihrer Durchmesser, wobei zu Anfang dieser Reihe ein einzelnes Rohr, d. h. ein Stab mit 7^0 Längskanälen angenommen wird, dessen Durchmesser gleich 1 sei:

Tabelle I.

Arbeitsstufe	Porenanzahl	Porendurchmesser relativ (bei gleicher Stärke aller Stäbe)		Porendurchmesser absolut (wenn bei 1 = 1 mm)	Vergleichsgrößen
0	$7^0 =$ 1	4^0	1	1 mm	
1	$7^1 =$ 7	4^{-1}	4^{-1}	250 μ	Spinndüsen
2	$7^2 =$ 49	4^{-2}	16^{-1}	$\sim$ 63 μ	
3	$7^3 =$ 343	4^{-3}	64^{-1}	$\sim$ 16 μ	
4	$7^4 =$ 2401	4^{-4}	256^{-1}	$\sim$ 4 μ	Bakterien
5	$7^5 =$ 16807	4^{-5}	1024^{-1}	$\sim$ 1 μ	Wellenlänge d. Lichts
6	$7^6 =$ 117649	4^{-6}	4096^{-1}	$\sim$ 250 $\mu\mu$	Kolloide Teilchen
7	$7^7 =$ 823543	4^{-7}	16384^{-1}	$\sim$ 61 $\mu\mu$	
8	$7^8 =$ 5764801	4^{-8}	65536^{-1}	$\sim$ 15 $\mu\mu$	
9	$7^9 =$ 40353607	4^{-9}	262141^{-1}	$\sim$ 4 $\mu\mu$	
10	$7^{10} =$ 282475249	4^{-10}	1048576^{-1}	$\sim$ 1 $\mu\mu$	
11	$7^{11} =$ 1977326743	4^{-11}	4194304^{-1}	$\sim$ 0,25 $\mu\mu$	Teilchen in echten Lösungen

In der 6. Arbeitsstufe würde also, wenn aus Gründen der Anschaulichkeit bei 0 ein Durchmesser von 1 mm angenommen wird, ein Porendurchmesser erreicht, der der Größe grobkolloider Teilchen entspricht. In der 11. Stufe einer von der Größe der Teilchen in echten Lösungen. Will man, wie es in der Praxis notwendig sein wird, Stäbe von größerem Durchmesser herstellen, kann man, um denselben Grad der Porenfeinheit zu erreichen, einige Arbeitsstufen höher gehen.

Wenn man, wie dies unter geeigneten Arbeitsbedingungen sicherlich möglich ist, mehr als je 7 Röhren bzw. Stäbe bündelt, so steigt die Anzahl der Längskanäle in den einzelnen Arbeitsstufen noch viel rascher. Wie bei Bündelung von je 19 die Anzahl der Poren steigt, zeigt die folgende Reihe der niedersten Potenzen dieser Zahl:

$19^1 =$	19
$19^2 =$	361
$19^3 =$	6 859
$19^4 =$	130 321
$19^5 =$	2 476 099
$19^6 =$	47 045 881
$19^7 =$	893 871 739
$19^8 =$	16 983 563 041

Theoretisch wird dieser Reihe der Zerteilung durch die Struktur des Materials eine Grenze gesetzt. Die feinste Pore müßte noch so groß sein, daß ein haltbarer Ring von Molekülen um sie gebildet werden kann. Praktisch ist die Grenze wahrscheinlich nicht erreichbar, doch berechtigen die bisherigen Erfahrungen zu den besten Hoffnungen, da

a) die Stäbe vollkommen nahtlos gebündelt werden können,
b) das Zuschmelzen der Poren verhindert werden kann,
c) als Träger der Poren ein sich gesetzmäßig verfeinerndes Gerüst entsteht, das Gewähr für die Haltbarkeit der Filter bietet.

Bei meiner Arbeit verwendete ich Glas als leicht zugängliches und auch allen anderen Anforderungen entsprechendes Material, doch sind auch andere Werkstoffe wie Metall, Kunstharz usw. dazu sicherlich geeignet.

Es gelang mir, einen Stab mit 7^8 Poren herzustellen. Das einzige Hindernis, höhere Stufen zu erreichen, lag in den, was meine Erfahrungen im Glasbearbeiten und die dazu notwendigen Hilfsmittel anlangt, geradezu primitiven Umständen. Schon die gezogenen Stäbe

der 1. Stufe waren vielfach untereinander ungleich dick und hatten Knoten und dünnere Stellen. Aus ihnen mußte ich die brauchbarsten auswählen bzw. unförmige Teile wegschneiden. In den anderen Stufen war es ähnlich, so daß dadurch das brauchbare Material immer weniger wurde. Die Ausbeute der 6. Stufe war schließlich nur mehr ein für weitere Verarbeitung zu kleines Stäbchen.

Es hat 117 649 Poren. Bei einem Durchmesser des Stabes von ungefähr 1 mm liegt die Größe der Poren bereits unter den Grenzen der mikroskopischen Sichtbarkeit. Mit freiem Auge erkennt man eine milchige Trübung des Glases. Im Strahlenbündel des Projektionsapparates zeigt es einen schönen Tyndalleffekt, dessen Licht deutlich polarisiert erscheint.

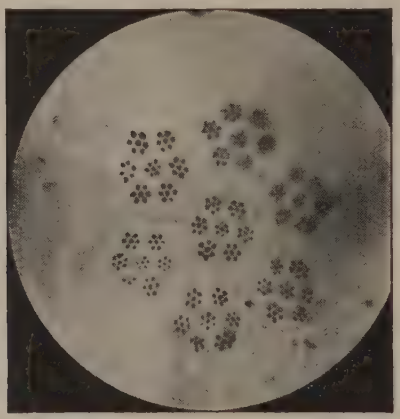


Fig. 1

Ein Stab der 5. Stufe läßt im Mikroskop die einzelnen Poren noch gut erkennen. Durch Lichtreflexion an den Kapillaren zeigt er einen seidigen Glanz. Die beigegebene Mikrophotographie ist eine Teilansicht des Querschnittes durch einen solchen Stab bei ca. 450facher Vergrößerung. Das 2 mm dicke Stäbchen war von 16 807 Kapillaren durchzogen. Im Bild ist eine Gruppe von 343 Poren sichtbar, deren Durchmesser etwa 2 μ beträgt.

Einige Blasen des wahrscheinlich schon gealtert gewesenen Glases machen sich bemerkbar. An den Rändern der einzelnen Gruppen treten manchmal Verformungen und Aufblähungen der Poren auf; sie sind auf ungleiche Erwärmung, wie sie über offener Gasflamme nicht zu vermeiden ist, zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Nach dieser unter einfachsten Verhältnissen durchgeführten Arbeit steht fest:

Es ist möglich, nach der angeführten Methode aus jedem geeigneten Material beliebig lange, mit durchlaufenden Poren versehene Stäbe herzustellen. Anzahl und Weite der Poren kann ebenfalls beliebig variiert werden. Durch Abtrennen von Teilen normal zur Längsachse eines Stabes erhält man Siebe und Spinnbrausen und Filter mit einer Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen. Die Porenweite ist bis auf Bruchteile ihrer eigenen Größe gleich und kann gemessen oder berechnet werden. Der Weg der Poren durch die filtrierende Wand ist geradlinig, wodurch die Filtrationsgeschwindigkeit günstig beeinflußt wird.

* * *

Am Schluß erlaube ich mir, Herrn Prof. J. Matula für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.

Die elektrothermische Dispersion der Metalle.

Von Erich Einecke (Kiel). (Eingegangen am 7. Januar 1940)

Die Zerstäubung von Metallen im elektrischen Funken oder Lichtbogen in Flüssigkeiten wurde bekanntlich von G. Bredig[1]) entdeckt und in verschiedenen Verfahren mit Niedrig- und Hochspannung unter Anwendung mannigfacher Versuchsanordnungen vor allem von The Svedberg[2]), Wo. Ostwald[3]) und E. Einecke[4]) entwickelt. Die bisher konstruierten Apparate eignen sich aber fast alle nur zur Demonstration

[1]) G. Bredig, Z. angew. Chem. **22**, 951 (1898); Z. physik. Chem. **32**, 127 (1902).

[2]) The Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3616 (1905).

[3]) Siehe F. Köhler, Neue Kolloidchemie-Apparate 1928.

[4]) E. Einecke, Z. Elektrochem. **39**, 126 (1933); Z. anorg. allg. Chem. **238**, 141 (1938).

des Dispersionseffekts und zur Herstellung kolloider Lösungen im kleineren Maßstabe. Es ist mir nun gelungen, eine einfache Versuchsanlage zu schaffen, die bei geringer Wartung die elektrische Zerstäubung von Metallen in größerem Umfange gestattet als bisher. Da dieses neue Verfahren für die präparative Kolloidchemie von Interesse sein dürfte, sei es mir gestattet, eine Beschreibung desselben zu geben und seine Leistungsfähigkeit an einigen Beispielen zu zeigen.

I. Die Versuchsanordnung.

Auf den Boden eines tunlich dickwandigen Jenaer Becherglases, dessen Größe nach Bedarf zu wählen ist, wird ein mit breiter Lasche versehenes stärkeres Blech gelegt, das zweckmäßig, aber nicht notwendig, die ganze Grundfläche ausfüllt. Es wird am besten in jedem Fall aus dem zu zerstäubenden Metall hergestellt, das selber in Form eines Grießes, Schrotes oder Spanwerks, so weit möglich, 1—2 cm hoch, darauf geschichtet wird. Alsdann wird das gewünschte Dispersionsmittel in beliebiger Menge eingefüllt und ein stabiler Rührer aus dem gleichen Metall, der motorisch antreibbar ist, so in mechanischen Kontakt mit dem grob zerteilten Metall gebracht, daß dieses kräftig durchgerüttelt wird. Ich bediente mich dazu in allen meinen Versuchen am liebsten eines Fischbeck-Elektro-Rührwerks[5]). Sobald nun die Spannung an der Teller- und der Rührelektrode angelegt wird, beginnt die Zerstäubung des jeweiligen Metalles unter lebhaftem, schönem Funkenspiel in prächtigen, chrakteristischen Farben. — Die photographische Aufnahme der gesamten Versuchsanordnung (Fig. 1) und die Querschnittszeichnung des wesentlichen Teiles derselben (Fig. 2) mögen die gegebene Beschreibung noch ergänzen.

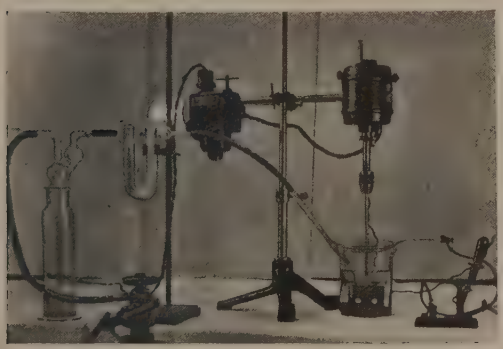


Fig. 1 Aufnahme: Einfeldt

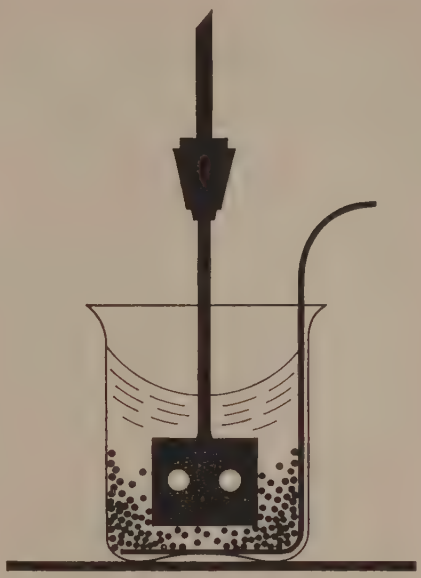


Fig. 2. „Schrotelektrode" zur elektrolytischen Zerstäubung von Metallen.

Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, 1. daß an Stelle eines meistens gebräuchlichen einzelnen starken Lichtbogens oder Funkens, deren zahlreiche kleinere, aber dennoch wirksame erzeugt werden; 2. daß infolge des ständigen Platzwechsels der Zwischenelektroden die Zündungen immer wieder aufs neue eintreten; 3. daß örtliche Überhitzungen ausgeschlossen sind, was auch die Dispersion niedrig schmelzender Metalle ermöglicht. — Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Hochspannungszerstäubung von Metallfolien nach The Svedberg vor.

II. Die Darstellung einiger kolloider Lösungen.

Die Zerstäubung der Metalle erfolgte im allgemeinen mit einer Wechselspannung von 220 Volt unter Vorschaltung eines Widerstandes von 40 Ohm. Nur in wenigen Fällen, die im folgenden besonders genannt werden, wurde mit niedrigerer bzw. höherer Spannung gearbeitet. Die Korngröße der „Schrotelektrode" betrug gewöhnlich 1—2 mm. Es wurden Bechergläser von 600 ccm Inhalt und 10 cm Durchmesser benutzt. — Die Dispersionsmittel wurden in der Regel mit Eis gekühlt. — Bei der Verwendung von organischen Flüssigkeiten mußte selbst-

[5]) Bezugsquelle: Fa. Edmund Bühler, Tübingen.

verständlich unter Luftausschluß bzw. in einem inerten Gas gearbeitet werden. Ich führte die Zerstäubung der Metalle in solchen Fällen gewöhnlich in einem lebhaften Wasserstoff- oder Stickstoffstrom durch. — Die fertigen Sole wurden in verschlossenen Schliffkolben aufbewahrt.

1. Kupfer.

In destilliertem Wasser, dem 0,5 Proz. Gummiarabikum zugesetzt waren, wurden durch Zerstäubung eines groben, kantigen Schrots in der Aufsicht kupferrote und in der Durchsicht olivgrüne Sole großer Beständigkeit erhalten. Selbst nach zweimonatigem Stehen war die Sedimentation infolge teilweiser Flockung oder sukzessiver Separation der verschieden großen Teilchen noch keineswegs vollständig. — Beim Eindampfen auf dem siedenden Wasserbad wurden olivgrüne Gallerten erhalten, die sich in Wasser wieder auflösen ließen. Die Sole waren also als durch das Schutzkolloid reversibel gewordene kolloide Lösungen anzusprechen.

Das Kupfer erwies sich, wie quantitative Bestimmungen dies zeigten, als verhältnismäßig schwer zerstäubbar. Mit der Tourenziffer 4 des Rührwerks wurde unter Verwendung von 250 ccm der verdünnten Gummiarabikumlösung erst nach 50 Minuten währender Dispersion ein Sol erhalten, dessen Konzentration 42 mg Kupfer je 100 ccm betrug. Die Gehaltsbestimmung erfolgte auf jodometrischem Wege.

Es interessierte noch festzustellen, in welcher Weise sich die Konzentration mit der Dauer der Zerstäubung ändern würde. Zu dem Zwecke wurden Dispersionen in 250 ccm der Zerstäubungsflüssigkeit während verschiedener Zeiten unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Konzentrationen der filtrierten Sole wurden alsdann kolorimetrisch verglichen. Es ergab sich dabei in dem untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit derselben von der Zeit.

Tabelle I. Änderung der Konzentration eines Elektro-Kupfer-Hydrosols in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdauer.

Zeit Minuten	Relative Konzentrationen	Absolute Konzentrationen mg Cu/100 ccm
5	1	9,5
10	1,23	11,6
20	2,10	19,9
30	2,86	27,1
50	4,44	42

Die Konzentrationen nahmen jedoch keineswegs direkt proportional der Versuchsdauer, sondern sehr viel langsamer zu; so verhielten sich diejenigen der 5- und 50-Minuten-Sole nicht wie 1:10, sondern noch nicht einmal wie 1:5. Die vorhergehende Tabelle I enthält die gefundenen Zahlen, während das Diagramm (Fig. 3) diese Verhältnisse veranschaulicht.

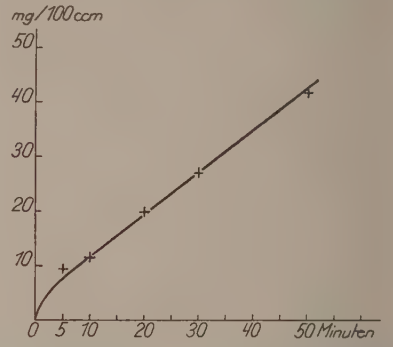


Fig. 3. Änderung der Konzentration eines Elektro-Kupferhydrosols in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdauer.

2. Magnesium.

Es wurden die für Grignardierungen üblichen feinen Späne angewandt. Diese ergaben in Wasser, was wegen des unedlen Charakters des Metalls zu erwarten war, nur weiße Suspensionen von Magnesiumhydroxyd.

In Methylakohol war natürlich ebenfalls keine kolloide Dispersion des Metalles möglich, das nach kurzer Einwirkung der Wechselspannung unter Methylatbildung lebhaft reagierte.

Im Gegensatz dazu ist das andersartige Verhalten des Magnesiums in Äthylalkohol bemerkenswert, in welchem es sich spielend leicht grob und sogar kolloid zerstäuben ließ, ohne in diesem fein dispersen Zustand in chemische Reaktion zu treten. Ein leider bisher nicht reproduzierbar gewesenes Sol hat sich im wesentlichen unverändert schon über ein halbes Jahr mit schöner rotbrauner Durchsichts- und schwarzbrauner Aufsichtsfarbe gehalten.

Mit n-Propylalkohol und n-Butylalkohol ließen sich ebenfalls braune Magnesiumsole darstellen.

In Diäthyläther waren nur unbeständige, schon während der Herstellung ausflockende Sole des Magnesiums erhältlich. Mit Zusatz von etwas Äthylalkohol war anscheinend eine geringe Kolloidbildung zu erreichen; das Dispersionsmittel färbte sich gelb.

Ligroin erwies sich ungeeignet als Dispersionsmittel. Das Magnesium schied sich aus den rasch sedimentierenden Suspensionen in Form eines schwarzen, flockigen Niederschlages ab.

3. Zink.

Bei der Zerstäubung von kleinen Drehspänen dieses Metalles in reinem Wasser waren nur schwarze, flockige Suspensionen zu erhalten gewesen. Das primär gebildete Kolloid mußte also sofort nach der Entstehung koaguliert sein. Durch Zusatz von 0,5 Proz. Gummiarabikum zu dem Dispersionsmittel ließ sich dies vermeiden. Es wurden nunmehr mit der Tourenziffer 3 des Rührwerks schon nach einigen wenigen Minuten in der Aufsicht schwarze und in der Durchsicht braune Sole erhalten. Die Konzentrationen derselben stiegen in dem untersuchten Gebiet direkt proportional der Zerstäubungszeit an, was durch kolorimetrischen Vergleich der filtrierten kolloiden Lösungen festgestellt wurde. Der bemerkenswerte Gehalt eines durch Anwendung von 250 ccm des Dispersionsmittels gewonnenen 20 Minuten-Sols betrug 0,207 g Zink je 100 ccm, was durch gravimetrische Bestimmung als Zink-ammonium-phosphat gefunden worden war. Auf die Ermittlung des oxydischen Anteils konnte verzichtet werden, da dessen veränderliche Größe während der Herstellung und der Aufbewahrung der fertigen Sole bereits von W. Engelhardt[6]) untersucht worden war. Die Zinkhydrosole sind danach bekanntlich unbeständig. Sie verwandeln sich auch unter Luftausschluß langsam in solche aus Zinkoxyd, wovon eine ständige Wasserstoffentwicklung mittelbar Kenntnis gibt.

Mit Methylalkohol konnten nur in der Aufsicht lehmfarbene bis graue, in der Durchsicht braune Zinksole geringer Beständigkeit erhalten werden.

Dagegen entstehen in Äthylalkohol schon nach wenigen Minuten konzentrierte, in der Aufsicht dunkelgraue bis schwarze, in der Durchsicht tiefbraune Zinksuspensoide von beträchtlicher Beständigkeit.

In Ligroin erfolgte nur eine grobe Dispersion des Zinks zu einem schwarzen Staub. Es war keine Kolloidbildung zu beobachten gewesen. Sofern eine solche überhaupt eingetreten sein sollte, mußte die Flockungsgeschwindigkeit so groß gewesen sein, daß die Sedimentation sofort beginnen konnte.

[6]) W. Engelhardt, Kolloid-Z. **41**, 234 (1927).

4. Aluminium.

Mit Wasser wurden nur gröbere, Aluminiumoxydhydrate enthaltende Suspensionen des Aluminiums erhalten, das in Form von Drehspänen zur Dispersion gebracht worden war. Diese Aluminiumsysteme erwiesen sich als sehr unbeständig, auch wenn dem Wasser Gummiarabikum als Schutzkolloid zugesetzt worden war.

In Methylalkohol erfolgte hingegen die Bildung von schönen braunen Solen des Aluminiums, die sich durch außerordentliche, monatelange Beständigkeit auszeichneten. — Mit niedrigerer Spannung — 60 Volt — und demselben Vorschaltwiderstand war auch nach längerer Zerstäubungsdauer bis 30 Minuten keine nennenswerte Dispersion des Aluminiums zu erreichen. Es entstanden nur sehr dürftige, grobe, graue Suspensionen.

Als hervorragendes Dispersionsmittel erwies sich auch der Äthylalkohol, mit dem sich in der Aufsicht braungrau bis schwarz, in der Durchsicht rötlichbraun gefärbte Sole des Aluminiums erzeugen ließen, die sich ebenfalls durch große Beständigkeit auszeichneten.

Es wurde in diesem Falle nochmals die Abhängigkeit der Konzentration von der Zerstäubungsdauer untersucht und gefunden, daß nach anfänglich direkt proportionalem Anstieg bei etwa 10 Minuten dauernder Dispersion schon der Sättigungswert erreicht wurde, wenn je 250 ccm Äthylalkohol verwandt wurden und die Rührziffer 2 betrug.

Die Bestimmung des Aluminiums konnte nach folgendem einfachen Verfahren durchgeführt werden. Je 50 ccm des dunkelbraunen Sols wurden mit 100 ccm destilliertem Wasser versetzt, wodurch eine langsam verlaufende Oxydation des Aluminiums bewirkt wurde. Nach dem Aufkochen unter Zusatz von 1—2 g Ammoniumnitrat fiel es in Flocken als Oxydhydrat aus. Dieses wurde, nachdem es sich abgesetzt hatte, wie üblich abfiltriert, gewaschen, naß verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. — Die Konzentrationen der einzelnen Sole wurden auch kolorimetrisch verglichen. Die gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt und in dem Diagramm (Fig. 4) graphisch dargestellt.

Unter Verwendung von absolutem Äthylalkohol wurden wesentlich konzentriertere Aluminiumsole erhalten. So betrug der Gehalt einer durch 5 Minuten dauerndes Zerstäuben unter denselben Bedingungen erhaltenen kolloiden Lösung 65 mg Al je 100 ccm. Es eigneten sich ferner n-Propyl- und n-Butylalkohol für

Tabelle II. Änderung der Konzentration eines Elektro-aluminium-alkosols in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdauer.

Zeit Minuten	Relative Konzentration	Absolute Konzentration mg Al/100 ccm
2	30	10,0
5	50	16,6
10	100	33,2
15	110	36,5
20	105	34,9

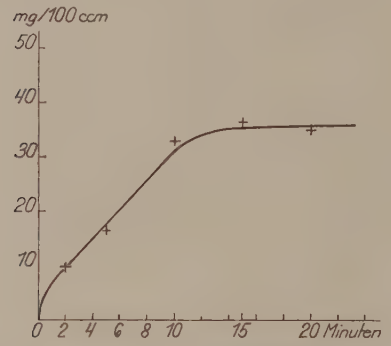


Fig. 4. Änderung der Konzentration eines Elektro-Aluminiumalkosols in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdauer.

die elektrische Zerstäubung des Aluminiums, das in diesen Dispersionsmitteln ebenfalls beständige braune kolloide Lösungen bildete.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei Magnesium und Zink konnte in Ligroin auch keine Kolloidbildung des Aluminiums erreicht werden. Das zerstäubte Metall schied sich vielmehr stets in schwarzen Flocken ab. — Auch durch Anwendung der Hochspannung eines kräftigen Induktoriums (4 cm Funkenlänge) war das Ziel nicht zu erreichen.

Flockung von Aluminium-alkosolen durch Ligroin. Es war von Interesse zu prüfen, wie sich kolloide Lösungen des Aluminiums in Methyl- oder Äthylalkohol dem Zusatz von Ligroin gegenüber verhalten würden, um daraus die eventuelle Eignung von Alkohol-Ligroin-Gemischen als Dispersionsmittel ableiten zu können. Zu dem Zwecke wurden Ligroinzusätze bis zum 8fachen Betrag des Alkohols durchgeführt. Es zeigte sich dabei in allen Fällen sofortige Flockung, wenn gewöhnlicher, also wasserhaltiger Alkohol verwandt worden war, während die mit absolutem Alkohol bereiteten Aluminiumsole erst nach vielen Stunden zu koagulieren begannen, und die Flockungen selbst nach einer Woche noch nicht vollständig waren. Geradezu beständig war eine Mischung des Verhältnisses 1:1, nachdem eine teilweise Sedimentation erfolgt war. — Daß für die Flockung der wasserhaltigen Systeme dieses verantwortlich zu machen war, konnte an seiner fein dispersen Ausscheidung direkt beobachtet werden. Die kleinen Tröpfchen dürften das kolloide Metall adsorbiert und mitgerissen haben.

Nach diesen Erfahrungen war die Eignung von Alkohol-Ligroin-Gemischen als Dispersionsmittel nicht mehr zu erwarten. Die trotzdem angestellten Versuche in dieser Richtung bewiesen denn auch das vorauszusehende Verhalten; es erfolgten stets nur grobe Dispersionen des Metalls.

5. Blei.

Sowohl mit 220 als auch mit 60 Volt Spannung und dem bisher gebräuchlichen Vorschaltwiderstand wurden in allen untersuchten Fällen mit einem Schrot von reinem Blei nur schlechte Dispersionen erzielt.

Mit Wasser entstand eine im wesentlichen aus weißem Bleihydroxyd bestehende, sofort flockende Suspension.

Methyl- und Äthylalkohol zeitigten ähnliche Ergebnisse. In diesen Flüssigkeiten hielt sich aber ein Bleihydroxydsol, das nach der Separation von gröberen Partikeln — Pb und $Pb(OH)_2$ — übrigblieb, 1—2 Tage als milchige Flüssigkeit. Dagegen war in n-Butylalkohol kolloides Blei von geringerer Beständigkeit zu erhalten gewesen.

In Ligroin und Benzol entstanden nur grobe Bleizerteilungen, aus denen sich das Metall pulverförmig absetzte.

Tetrachlorkohlenstoff färbte sich im Laufe von 20 Minuten allmählich tief rot, ohne jedoch Blei zu enthalten. Dieses setzte sich vielmehr als schwarzes Pulver sehr rasch zu Boden, als Folge einer sehr groben Dispersion. Beim Eindampfen der Lösung hinterblieb eine geringe Menge einer rotbraunen Substanz von seidigem Glanz und an Brom erinnerndem erstickendem Geruch, in der anscheinend farblose, weidenblattähnliche Kriställchen büschelförmig eingebettet waren, wie die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes eines verdunsteten Tropfens ergab. Ein bestimmter Schmelzpunkt war nicht feststellbar. — Nach der qualitativen Analyse bestand die Substanz nur aus Chlor und Kohlenstoff. Vermutlich handelte es sich um ein Gemisch verschiedener Kohlenstoffchloride, das in Tetrachlorkohlenstoff außerordentlich gut löslich war.

6. Eisen.

Mit Wasser konnte unter Verwendung von Eisenfeilspänen keine Kolloidbildung erreicht werden. — Nach Zusatz von Gummiarabikum bildete sich ein schönes Eisen(III)oxydsol von Orangefärbung in Auf- und Durchsicht.

Weder in Ligroin noch in Äthylalkohol oder Diäthyläther waren kolloide Zerstäubungen möglich. Die Dispersionsmittel zeigten stets nur eine schwache, graue Trübung, die vermutlich durch etwas Kohlenstoff bedingt war, der durch Zersetzung der organischen Verbindungen entstanden sein konnte.

Nach den vorliegenden Untersuchungen an einigen Metallen aus verschiedenen Gruppen des periodischen Systems der Elemente darf die allgemeinere Eignung des Verfahrens der „Elektro-Schrotzerstäubung" für Metalle angenommen werden, die darüber hinaus auch auf elektrisch leitende Verbindungen derselben übertragen werden kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein neues Verfahren zur elektrischen Zerstäubung von Metallen und leitenden Verbindungen derselben beschrieben, dessen wesentliches Prinzip die Verwendung von schrotförmigem Material ist, das während des Anliegens der Spannung mit Hilfe eines Rührwerks durchgerüttelt wird.

2. Die Metalle Kupfer, Magnesium, Zink, Aluminium, Blei und Eisen wurden in verschiedenen Flüssigkeiten in Form solcher „Schrotelektroden" dispergiert.

3. Die Änderungen der Konzentrationen von so bereiteten Elektro-kupfer- und zink-hydrosolen sowie Aluminium-alkosolen wurden in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdauer studiert.

4. Die Flockungen von Elektro-aluminiumalkosolen durch Zusätze von Ligroin wurden untersucht.

Plastische Formänderungen bei Kunststoffen.

Von A. V. Blom (Zürich). (Eingegangen am 11. Dezember 1939)

Einleitung.

Bei metallischen Werkstoffen sind plastische Formänderungen in der Praxis gewöhnlich unerwünscht. Auf dem Gebiete der Kunststoffe hingegen spielen sie eine beträchtliche Rolle, sind aber noch wenig systematisch untersucht worden. Es erscheint daher nützlich, das Problem der Plastizität einmal von dem Gesichtspunkte aus zu behandeln, ob zwischen kristallinen und kolloiden Festkörpern wesentliche Unterschiede in dieser Hinsicht bestehen.

Die klassische Elastizitätstheorie verlangt, daß in beanspruchten Körpern neben elastisch verformten Bereichen gleichzeitig plastisch verformte vorkommen können, falls die Zähigkeit des Materiales genügend groß ist. Für Metalle ist das beispielsweise durch das Ätzverfahren von Fry[1]) nachgewiesen. Bei Marmor hat von Karman[2]) Fließfiguren festgestellt, die auf plastisch verformte Bereiche schließen lassen. Auf einem gedrückten Paraffinprisma fand Nadai[3]) oberflächliche Liniensysteme, die eine verblüffende Ähnlichkeit mit denjenigen aufweisen, die ich auf gedehnten Polystyrolfilmen gefunden habe[4]). Diese Befunde gaben Anlaß zu weiteren Forschungen, über die hier berichtet werden soll.

Plastizität.

Eine plastische Formänderung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Wegnahme der äußeren Kräfte bestehen bleibt. Sie ist jedoch nicht eine bestimmte stoffliche Eigenschaft, sondern nur eine Kennzeichnung des Verhaltens unter bestimmten äußeren Bedingungen.

Selten tritt plastisches Verhalten auf, ohne daß elastische Bindungsmechanismen im Körper mitbeteiligt wären. Geht nach längeren Zeiträumen die erzwungene Formänderung bei gewöhnlicher Temperatur teilweise zurück, so bezeichnet man den Vorgang als elastische Nachwirkung. Langsame rückläufige Formänderungen kommen auch durch das Kriechen zustande. Wird der Rückgang der Formänderung durch Temperaturerhöhung bewirkt, so spricht man von Thermorückfederung. Alle diese Erscheinungen kann man bei Kunststoffen beobachten.

Außer der Temperatur ist auch der Druck (wie z. B. beim Fließen der Gletscher) und die

[1]) A. Fry, Stahl und Eisen **41**, 1093 (1921).
[2]) v. Karman, Mitt. Forsch.-Arb. **118**, 37 (1912).
[3]) A. Nadai, Werkst. Ausschuß Ver. Dtsch. Eisenhüttenleute, Ber. Nr. 56 (1925).
[4]) A. V. Blom, Kolloid-Z. **80**, 212 (1937).

Zeitdauer (wie beim Pech) auf das plastische Formänderungsvermögen oft von entscheidendem Einfluß.

Das plastische Verhalten eines Körpers ist offenbar bedingt durch die vorhandenen Bindungsmechanismen. Äußere Kräfte können eine bleibende Verzerrung des Raumgitters, eine Verschiebung der Teilchen gegeneinander, eine Veränderung des Widerstandes gegenüber dieser Verschiebung und gegen die Trennung der Teilchen hervorrufen.

Eine Verzerrung des Raumgitters bei plastischer Formänderung wird bei Einkristallen angenommen. In dreidimensional vernetzten Hochpolymeren (z. B. bei Phenolformaldehydharzen) darf man vielleicht eine analoge Verzerrung der Netzstruktur vermuten. Durch Kriechen, elastische Nachwirkung und Thermorückfederung wird sie sich allerdings häufig bei näherem Zusehen als elastischer Anteil an der Formänderung entpuppen.

In polykristallinen Körpern, wie sie bei Metallen vorliegen, wird die rein plastische Formänderung als Gleitung um ganze Identitätsabstände des Kristallgitters gedeutet. Auch bei Nichtmetallen, wie z. B. Marmor, ist eine Gleitung längs kristallographisch bestimmter Gleitflächen angenommen worden. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob bei kolloiden Festkörpern, wo also jeder Erklärungsversuch mit Hilfe kristallographisch bedingter Eigenheiten wegfällt, das plastische Verhalten grundsätzlich anders verläuft.

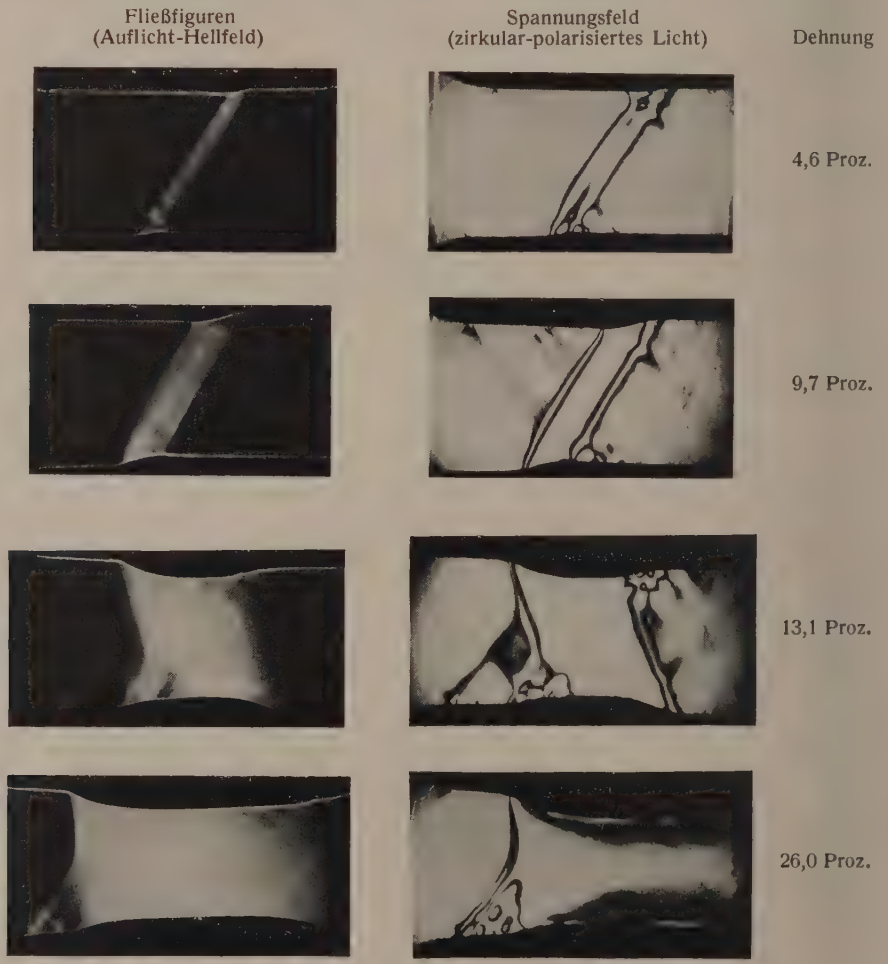


Fig. 1. Fließfiguren und Schubspannungsfeld bei kolloiden Festkörpern.

Im Spannungs-Dehnungsdiagramm ist gerade bei Hochpolymeren das Übergangsgebiet zwischen der Hooke'schen Geraden (reine Elastizität) und der Parallelen zur Dehnungsachse (reine Plastizität) besonders aufschlußreich, weil dort die verschiedenen Bindungsmechanismen augenfällig zur Auswirkung gelangen. Man muß nur Untersuchungsmethoden ausfindig machen, die in jenem kritischen Gebiet anwendbar sind.

Gleitlinien.

Wird bei einer Formänderung, sei es durch Druck, Zug oder Torsion, die Fließgrenze überschritten, so treten oft oberflächliche Reliefzeichnungen auf, die bei Metallen als Lüders-Hartmann'sche Fließfiguren längst bekannt sind. Sie lassen sich den Flächen maximaler Schubspannungen zuordnen. Die Gefügebestandteile verformen sich dort viel stärker, als im übrigen Teil des Körpers. Diese Oberflächenzeichnungen geben die Richtung der Gleitbewegung wieder, nicht aber die Richtung des Materialflusses, wie weiter unten gezeigt wird.

Der Gleitwiderstand τ kann beim Geschwindigkeitsgradienten $\frac{dv}{dx}$ oft als Funktion der Viskosität η durch folgende Formel ausgedrückt werden, die für die Flächeneinheit gilt:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Gleitlinien werden nur sichtbar, solange die Formänderung unabhängig von der Spannung erfolgt, oder die Spannung gar abfällt. Fließt ein Köper unter wachsender Spannung, dann sind Gleitlinien nicht zu erwarten.

Bei Metallen erklärt man das Auftreten von Fließfiguren aus der Entwickelung von Gleitflächenscharen entlang kristallographisch bestimmter Ebenen. Die Frage erhebt sich daher sofort, ob denn bei kolloiden Festkörpern keine Fließfiguren auftreten.

Die Versuche haben ergeben, daß bei den zu Filmen oder Folien verarbeitbaren Polymeren unter Zug in der Regel genau dieselben Fließfiguren entstehen, wie wir sie z. B. beim Eisen kennen. Fig. 1 zeigt die Erscheinung bei einem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Akrylsäureester einmal im Auflicht- Hellfeld, daneben Interferenzstreifen im zirkular-polarisierten monochromatischen Licht. Die Bilder sind nach Entspannung aufgenommen, zeigen also bleibende Formänderungen bzw. innere Spannungen.

Diese Versuche beweisen, daß Gleitlinien zustande kommen, ohne daß kristallographisch bestimmte Ebenen überhaupt vorhanden sind. Genau wie beim Eisen verlaufen sie schief zur Zugrichtung. Sie stehen, wie die Interferenzbanden im zirkular-polarisierten Licht beweisen, in engstem Zusammenhange mit dem inneren Spannungsfeld.

Oberflächenrisse.

Dehnt man einen Versuchsstab aus Kunststoffen mit stark ausgeprägtem plastischem Formänderungsvermögen genügend stark, so verwischen sich die schiefen Gleitlinien schließlich vollständig und der plastisch deformierte Bereich wird durch Linien abgegrenzt, die senkrecht zur Zugrichtung und zum Materialfluß stehen (Fig. 2).

Fig. 2. Mischpolymerisat nach 26 proz. Dehnung im Auflicht-Hellfeld.

Fig. 3. Oberflächenrisse auf dem stark plastisch deformierten Bereich. Vergr.: 120 mal.

Offenbar ist also ein weiteres Kraftfeld vorhanden, das den Mechanismus der Formänderung unabhängig von der Schubspannung beeinflußt. Tatsächlich wurde gefunden, daß auf manchen Kunststoffen senkrecht zur Zugrichtung mikroskopische Querrisse sich auf der Oberfläche beim Dehnen ausbilden. Beobachtet wurden beispielsweise auf dem schon erwähnten Mischpolymerisat zunächst Risse von 0,05 bis 0,13 mm Länge. Sobald die Masse stark zu fließen beginnt, ordnen sich die Haarrisse deutlich in der Richtung des Materialflusses (Fig. 3). Die Risse haben in die-

sem Gebiet nur noch eine Länge von 0,01 bis 0,03 mm. Ihre Tiefe ist so gering, daß sie bisher nicht gemessen werden konnte. Im Inneren des Probekörpers sind keine Risse wahrzunehmen; sie sind eine reine Oberflächenerscheinung.

Oberflächenwülste.

Manche Kunststoffe zeigen noch einen weiteren Oberflächeneffekt. Durch Anwendung der Auflicht-Dunkelfeldbeleuchtung werden feine Liniensysteme sichtbar, die bei näherer Untersuchung sich als Scharen von Wülsten erwiesen haben. Sie verlaufen, wie die Oberflächenrisse, ebenfalls senkrecht zur Zugspannung und zeigen damit bereits die Richtung des später zu erwartenden Trennungsbruches an. In Fig. 4 ist dieser Effekt wiedergegeben.

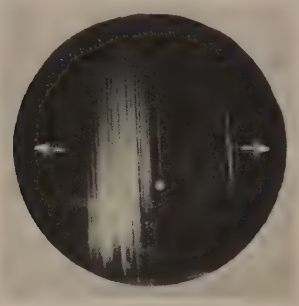


Fig. 4. Oberflächenwülste bei Dehnung von Zelluloid (Auflicht-Dunkelfeld). Vergr.: 17 mal.

Durch Anwendung von Schlitzblenden kann man nachweisen, daß diese Wülste asymmetrisch gebaut sind, also wie Scheddächer eine steile und eine flachere Kante besitzen. Nach Wegnahme der äußeren Spannung bleiben sie bestehen, zeigen also eine bleibende Formänderung der Oberfläche an.

Durch Untersuchung im zirkular-polarisierten Lichte unter Anwendung sehr enger Aperturblenden wurde festgestellt, daß diese Wulstbildung vollständig unabhängig vom inneren Spannungsfelde erfolgt, das nach der Entlastung des Probekörpers zurückbleibt (Fig. 5).

Hier wird das Vorhandensein von zwei verschiedenen Deformationsmechanismen besonders augenfällig. Neben einer polarisationsoptisch nachweisbaren Verzerrung des Netzgerüstes erkennt man deutlich Gleitvorgänge, die auf eine rein plastische Phase hindeuten. Damit wäre eine experimentelle Stütze für die Zweiphasentheorie der Polymeren beigebracht.

Das Studium der Festigkeitseigenschaften von Kunststoffen mußte von den klassischen Materialprüfmethoden der Metalle ausgehen, indem man ihre Arbeitsmethoden und Theorien entlehnte. Es ist leicht möglich, daß umgekehrt die Theorie der Deformationsvorgänge durch das Arbeiten mit kolloiden Stoffen neu befruchtet wird, indem man unabhängig wird von den Verwickelungen in Kristallhaufwerken und an Korngrenzen. A. Smekal[5]) hat das Postulat aufgestellt, daß die Gleitflächenbildung gerade diejenigen Kristallbausteine erfasse, die keine geordnete Lagerung im Kristallgitter besitzen. In den Hochpolymeren liegen Festkörper ohne jede regelmäßige Gitterstruktur vor, weshalb sie sich für Untersuchungen über das Wesen der plastischen Formänderung besonders gut eignen dürften.

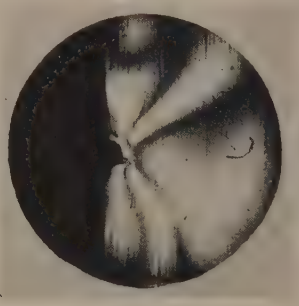


Fig. 5. Inneres Spannungsfeld und Oberflächenwülste bei Azetylzellulose (Riß an einer Pore).

Zusammenfassung.

1. Die bei Metallen bekannten Gleitlinien treten bei der plastischen Formänderung von Hochpolymeren auch auf; sie sind abhängig vom inneren Spannungsfeld.

2. Unter Zugbeanspruchung entwickeln Kunststoffe oberflächliche Risse und Wülste senkrecht zur Zugspannung und unabhängig von inneren Spannungsfeldern.

[5]) A. Smekal, Z. techn. Physik 7, 535 (1926).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. III.*, [1])

Von Wo. Ostwald und W. Mischke (Leipzig).

(Eingegangen am 18. Oktober 1939)

1. Die Vermehrung der Hefe bei der Kreislaufzerschäumung.

a) Hefezüchtung mit Belüftung:

Es ist eine schon länger bekannte Tatsache, daß durch eine intensive Luftzufuhr bei der Vergärung von Zucker die Alkoholbildung verringert und die Hefebildung stark gefördert werden kann[2, 3]). H. Fink[4]) hat diese „biologische Eiweißsynthese" ausgebaut und die theoretisch erreichbaren Hefeeiweißausbeuten rechnerisch ermittelt. Fink, Lechner und Krebs[5, 6, 7]) haben bei einer theoretischen Ausbeutemöglichkeit von ca. 236 g Hefesubstanz aus 100 g Traubenzucker + Nährsalzen 210 g Hefe (Torula) mit 25 Proz. Trockensubstanz von 59,4 Proz. Eiweißgehalt erhalten. Außerdem entstanden 53,5 g Kohlensäure und 0,02 g Alkohol. Das bedeutet also gegenüber der Gay-Lussac'schen Gärungsgleichung, nach der aus 100 g Traubenzucker theoretisch 51,1 g Alkohol und 48,9 g Kohlensäure erhalten werden, eine völlige Verschiebung. Nach Fink ist allerdings eine so hohe Hefeausbeute nur bei sogenannten wilden Hefen (z. B. Torula) möglich, während Kulturhefen nicht im gleichen Maße auf eine Belüftung ansprechen.

Die Belüftung erfolgt im wesentlichen so, daß man durch eine Säule der Gärflüssigkeit von unten her Luft hindurchbläst. Die „Isaco", Holland, läßt die Gärung in mit Raschig-Ringen versehenen Rieseltürmen im Rundpumpverfahren vor sich gehen, wobei die Flüssigkeit von oben herabrieselt, während die Preßluft von unten eingeführt wird[8]).

Ausgehend davon, daß bei einer Zerschäumung die Hefe durch den gebildeten Schaum mitgerissen wird und nun in den Schaumlamellen einerseits intensiv mit der bei der Zerschäumung verwendeten Luft in Berührung kommt, anderseits stets mit frischer Nährlösung (aus dem geschmolzenen Schaum) berieselt wird, lag der Gedanke nahe, daß die Hefevermehrung bei der Kreislaufzerschäumung besonders rasch und gut vor sich gehen müßte. Bei einer stehenden Schaumsäule erhält ein Teil der Hefe, nämlich der, der sich in den oberen Teilen der Schaumsäule befindet, keine frische Nährlösung.

b) Versuchsanordnung:

Bei einem ersten Versuche wurde die in der Fig. 2 (s. I. Mitt.) dargestellte Apparatur verwendet. Da die Ergebnisse von Fink, Lechner und Krebs bei wilder Hefe Ausbeuten darstellen, die der Theorie schon sehr nahe kommen, so daß hier in bezug auf Ausbeute kaum eine wesentliche Steigerung zu erwarten war, wurden die Versuche mit einer Kulturhefe (Bierhefe) ausgeführt. Es wurden zu gleicher Zeit drei Lösungen von gleicher Nährstoffkonzentration (Biervorderwürze) und gleichem Hefegehalt in verschiedener Weise zur Vergärung angesetzt: Die erste Probe blieb ohne künstliche Belüftung in einem Becherglas von ca. 80 mm lichter Weite; die zweite Probe wurde in ein unten durch eine Schott-Fritte (17 G 4) verschlossenes Glasrohr von 60 mm lichter Weite gebracht und darin eine stehende Schaumsäule von ca. 1 m Höhe erzeugt; die dritte Probe endlich wurde in dem Kreislaufzerschäumungsapparat einer mäßig raschen Zerschäumung unterworfen. Verwendet wurden jeweils 500 ccm Nährlösung, die mit ca. 3,5 ccm breiiger Hefe angerührt waren. Da sich bei der Kreislaufzerschäumung in dem großen Sammeltrichter leicht Krusten von eingetrockneter Hefe bildeten, wurde dieser Trichter des öfteren gedreht, so daß diese Krusten durch die abtropfende Schaumflüssigkeit wieder gelöst wurden.

Nach fünf Tagen wurde die Gärung unterbrochen. Zwecks Bestimmung der entstandenen Hefe wurde diese durch Zentrifugieren abgetrennt. Da nur jeweils kleine Volumina von ca. 30 bis 40 ccm zentrifugiert werden konnten, wurde jedesmal mit 3000 Umdr./Min. etwa fünf Minuten lang zentrifugiert, die überstehende, klare Flüssig-

*) D 15.

[1]) Die vorangehenden Veröffentlichungen siehe Kolloid-Z. **90**, 17 und 77 (1940).

[2]) M. J. Effront, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 1302 (1927); Ann. Brass., Dist. **166**, 294 (1926/27).

[3]) H. Claassen, Biochem. Z. **228**, 154 (1930); Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **84**, 729 (1934).

[4]) H. Fink, Angew. Chem. **51**, 475 (1938).

[5]) H. Fink, Vorratspflege und Lebensmittelforschung **1**, 56 (1938).

[6]) J. Krebs, Diss. (Univ. Berlin 1938), unpubl.

[7]) H. Fink und R. Lechner, Biochem. Z. **278**, 23 (1935); **283**, 71 (1935).

[8]) Franz. P. 813790; angem.: 20. 11. 1936, ausgegeben: 8. 6. 1937. (D. Prior. 22. 11. 1935.)

keit abgegossen, neue Flüssigkeit nachgefüllt, und so fort, bis die Lösungen aufgearbeitet waren.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Zerschäumungsapparatur etwas geändert, wie es Fig. 2a (loc. cit.) veranschaulicht. Es wurde ein Zwischenstück Z eingefügt, so daß die Schaumsäule größer wurde; außerdem wurde auf den Sammeltrichter ein zweiter etwas kleinerer Trichter umgekehrt aufgesetzt, um Verdunstung und Eintrocknen der Hefe möglichst zu vermeiden. Verwendet wurde gehopfte Bierwürze. Die Gärdauer betrug sieben Tage. Im übrigen war der Ansatz genau so wie beim vorhergehenden Versuch.

c) Versuchsergebnisse:

Die Tabelle enthält die Ergebnisse, die bei den Versuchen I und II erhalten wurden.

	ccm Hefe	g Tr.-S.	Ausbeute
Versuch I:			
Standversuch . .	11,5	2,8	(100)
Steh. Schaumsäule	12,0	3,2	114
Schaumkreislauf .	22,5	6,4	228
Versuch II:			
Standversuch . .	8,5	1,9	(100)
Steh. Schaumsäule	13,5	3,8	200
Schaumkreislauf .	16,5	4,8	253

Die Zahlen zeigen deutlich, daß die Hefeausbeute bei Kreislaufzerschäumung unzweifelhaft höher ist als bei einer Belüftung in einer stehenden Schaumsäule.

Bei einer stehenden Schaumsäule ist, namentlich im II. Versuch, bereits eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute gegenüber dem Standversuch festzustellen. Bei Züchtung im Schaumkreislauf ist in beiden Fällen die Ausbeute (in 7 Tagen) mehr als doppelt so groß, verglichen mit derjenigen beim Standversuch.

Der Versuch II zeigt gegenüber dem Versuch I einen geringeren Unterschied zwischen der Hefeausbeute bei Kreislaufzerschäumung und stehender Schaumsäule, was darauf schließen läßt, daß zwar die erreichbare Hefeausbeute in beiden Fällen ein und demselben Grenzwert zustrebt, daß aber dieser Endwert bei der Kreislaufzerschäumung schneller erreicht wird. Auch bei Anwendung auf wilde Hefen dürfte wohl kaum noch eine wesentliche Ausbeutesteigerung zu erwarten sein, denn die Versuche von Fink, Lechner und Krebs haben schon Ausbeuten geliefert, die nahe bei den theoretischen liegen. Der Vorteil der Kreislaufzerschäumung liegt vielmehr in der Abkürzung der Generationszeit der Hefe; siehe z. B. die Angaben von Szilvinyi[9]) über die starke Abhängigkeit der Generationsdauer von der Belüftung.

Die absolut kleineren Ausbeuten in Versuch II (g Trockensubstanz) erklären sich aus der Verschiedenheit der angewandten Nährlösungen. Bei Versuch I wurde eine Vorderwürze von ca. 16 Proz. Extraktgehalt verwendet, während bei Versuch II eine ca. 11proz. gehopfte Bierwürze als Nährlösung diente. Namentlich der Gehalt an Hopfen im zweiten Falle dürfte hemmend auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Hefe gewirkt haben.

2. Ferment-Konzentrierung und -Reinigung durch Zerschäumung.

Wo. Ostwald und A. Siehr[10]) haben schon darauf hingewiesen, daß es möglich sein sollte, Fermente zu konzentrieren bzw. zu reinigen, indem man sie einer Zerschäumung unterwirft. Wennschon manche Fermente selbst keine Eiweißnatur haben, so besitzen sie doch im aktivierten Zustande eine Eiweiß-Trägersubstanz. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß Eiweißkörper durch Zerschäumung konzentriert werden können. Es lag daher nahe zu versuchen, auf dem Wege der Zerschäumung auch eine Konzentrierung und Reinigung von Fermenten zu erzielen.

a) Malzamylase:

Die Malzdiastase, wie sie nach Lintner[11]) durch 6stündige Extraktion von Malzschrot mit Wasser von 35—40° C in Lösung erhalten wird, enthält eine große Menge unwirksamer Ballaststoffe (insbesondere Zucker und Eiweißstoffe). Man hat daher versucht, die Amylase möglichst von diesen Begleitsubstanzen abzutrennen. Persoz[12]), Dubrunfaut[13]), Baranetzki[14]) und Lintner (loc. cit.) haben zu diesem Zweck die Diastaselösung mit Alkohol versetzt, wodurch sich die Diastase flockig, an Eiweiß adsorbiert, ausschied. Lintner (loc. cit.) erreichte auch eine Reinigung durch Aussalzen mit Ammonsulfat, wobei die Diastase ebenfalls von dem Eiweiß mitgerissen wird.

---

[9]) A. v. Szilvinyi, Biochem. Z. **291**, 7 (1937).
[10]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Chemiker-Ztg. **61**, 649 (1937).
[11]) Lintner, J. prakt. Chem., N. F. **34**, 378; **36**, 481 (1900).
[12]) Persoz, Ann. Chim. et Phys. (II) **53**, 73; **56**, 337 (1900).
[13]) Dubrunfaut, Dingl. Polyt. J. **187**, 491, H. 8.
[14]) Baranetzki, Die stärkeumbildenden Fermente in der Pflanze (Leipzig 1878).

Eine wesentlich stärkere Konzentrierung erzielte H. C. Sherman[15]) durch Extraktion des Malzschrotes mit verdünnter primärer Phosphatlösung, Dialysieren des Extraktes und fraktionierte Fällung mit Alkohol. Pribram[16]) konzentrierte die Diastase, indem er den Extrakt vergor.

Nach der Willstätter'schen Adsorptionsmethode[17]) konnten Lüers und Sellner[18]) durch mehrfache Adsorptionen und Elutionen des nach Sherman gewonnenen Präparates die Amylase in ihrer Wirksamkeit auf etwa das Hundertfache gegenüber den Malzauszügen konzentrieren. Auch hier ist der Hauptbestandteil ein albuminartiger Eiweißkörper. Eine weitgehende Trennung vom Eiweiß erreichten Fränkel und Hamburg[19]) durch Ultrafiltration, Fricke und Kaja[20]) durch Elektrodialyse und Glimm und Sommer[21]) durch Autolyse der Amylaselösung und Adsorption an Tierkohle.

Aus den vorstehend aufgeführten Arbeiten läßt sich folgern, daß die Diastase zwar kein Eiweißkörper ist, daß sie aber eine große Neigung zur Adsorption an Eiweißkörper besitzt. Da bei der Zerschäumung die Eiweißkörper des Malzes, zumindest zum Teil (siehe Zerschäumung von Bierwürze), im Schaum angereichert werden, so müßte es grundsätzlich möglich sein, mit Hilfe einer Zerschäumung die Diastase zu konzentrieren.

α) Schaumfähigkeit von Diastaselösungen verschiedener Konzentration:

Von einem käuflichen Diastasepräparat (Dr. Grübler & Co., Leipzig) wurden Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt und deren Schaumfähigkeit gemessen. (Über Schaummessungen siehe den II. Teil dieser Arbeit.) Die Ergebnisse sind in der Fig. 26 enthalten.

Als Abszisse ist in der Figur die Zeit in Minuten, als Ordinate das Schaumvolumen aufgetragen. Man sieht, wie die Schaumkurven zunächst geradlinig ansteigen und erst nach längerer Zerschäumungsdauer sich nach rechts krümmen. Weiteres über diese Kurven siehe den II. Teil dieser Arbeit. Bei der Messung einer 0,1 proz. Lösung wird der Schaum so großblasig, daß eine genaue Ablesung wegen der vielen entstehenden Vakuolen unmöglich wird. Auch bei Zerschäumungsversuchen ergab sich, daß eine 0,1 proz. Diastaselösung ungeeignet war, weil der Schaum so unbeständig ist, daß er in der verwendeten Apparatur durch noch so hohen Druck nicht zum Überschäumen gebracht werden kann. Ausgehend von den Erfahrungen, die bei den im I. Teil dieser Arbeit ausgeführten Versuchen gemacht wurden, schien es jedoch nicht günstig, allzu hohe Konzentrationen für die Zerschäumung zu wählen, weil sonst der Konzentrierungs- und insbesondere auch der Reinigungseffekt zu gering ist. Es wurde daher in der Hauptsache mit einer Konzentration von 0,5 Proz. gearbeitet.

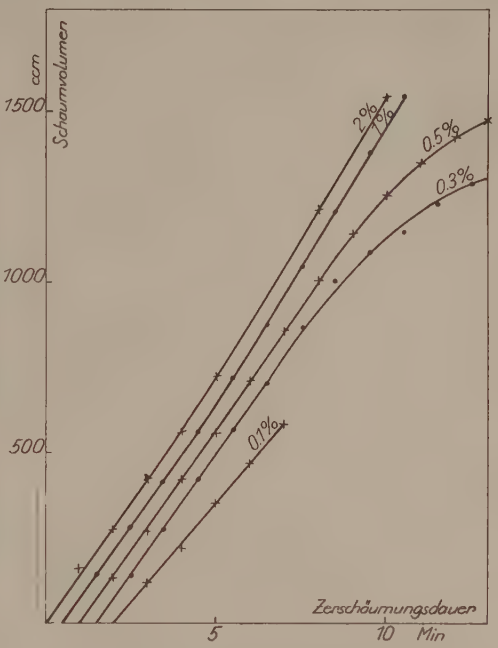


Fig. 26. Zeitlicher Schaumanstieg von Diastaselösungen verschiedener Konzentrationen. CO_2 von 0,14 Atm. 300 ccm Meßflüssigkeit. 10 Düsen von 0,08 mm ⌀. (Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Anfangspunkte der einzelnen Meßkurven jeweils um $^1/_2$ Min. nach rechts gerückt.)

β) Bestimmung der diastatischen Wirksamkeit:

Die diastatische Wirksamkeit der Ausgangslösungen sowie der bei der Zerschäumung erhaltenen Spumate und Rückstände wurde nach einem Verfahren von Lintner-Wirth (ausgearbeitet von Windisch und Kolbach und der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München) bestimmt:

[15]) H. C. Sherman, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1195; **34**, 1104; **35**, 1617, 1770; **37**, 623, 643, 1305; **40**, 1138; **41**, 1867; **42**, 1900.

[16]) Pribram, Biochem. Z. **44**, 293.

[17]) Willstätter und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **425**, 57; H.-S. **123**, 181; **125**, 132.

[18]) Lüers und Sellner, Wschr. Brauerei **1925**, 97.

[19]) Fränkel und Hamburg, Hofmeisters Beitr. **8**, 389.

[20]) Fricke und Kaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 310; **57**, 765.

[21]) Glimm und Sommer, Biochem. Z. **188**, 290.

In einen 200er Meßkolben gibt man 100 ccm einer frisch bereiteten 2proz. Stärkelösung (lösliche Stärke von Kahlbaum) und 10 ccm Azetatpufferlösung ($p_H = 4{,}3 \pm 0{,}1$). Man stellt die Temperatur des Kolbens in einem Thermostaten auf genau 20° C ein und setzt dann 5 ccm der zu untersuchenden Lösung zu. Nach genau 30 Minuten, vom Beginn des Einfließens an gerechnet, versetzt man mit 4 ccm n Natronlauge zwecks Inaktivierung der Diastase. Die gebildete Maltose wird dann nach Willstätter und Schudel in 50 ccm des auf 200 ccm aufgefüllten Kolbeninhaltes bestimmt, indem man die Aldehydgruppe der Maltose mit Hypojodit-Lösung oxydiert und nach dem Ansäuern das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Von den gefundenen Werten sind stets die eines Blindversuches, bei dem die Untersuchungslösung erst nach dem Alkalizusatz zugesetzt wird, abzuziehen. Einem ccm 0,1 n Jodlösung entsprechen 0,0171 g Maltose.

Zur Bestimmung der Reinigung des Diastasepräparates ist es nötig, die Trockensubstanz der gemessenen Lösung zu kennen. Zu diesem Zweck wurde entweder mit Hilfe eines Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt, für das dann aus einer Plato-Tabelle der zugehörige Extraktgehalt entnommen werden konnte, oder aber es wurden z. B. 25 ccm der Lösung bei 80° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beide so erhaltenen Werte für die Trockensubstanz stimmen sehr gut miteinander überein.

γ) Die einfache Zerschäumung und ihre Ergebnisse:

1. 500 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung (5 g lufttrockene Diastase reinst von Dr. Grübler & Co., Leipzig, in 1 Liter Wasser gelöst) wurden mit Luft langsam zerschäumt, bis kein Schaum mehr überging. Es wurden ca. 70 ccm Spumat erhalten. Ein Teil des Schaumes schmolz nicht wieder; das Spumat war trüb. Ausgangslösung, Rückstand und Spumat wurden auf ihre diastatische Wirksamkeit untersucht. Danach wurden, auf 100 ccm Lösung umgerechnet, gebildet:

Von der Ausgangslösung (500 ccm) 1,57 g Maltose,
von dem Rückstand (430 ccm) . 1,23 g Maltose,
von dem Spumat (70 ccm) . . . 1,92 g Maltose.

Das bedeutet eine Konzentrierung der Diastase im Spumat um **22,3 Proz.**

Zwecks Bestimmung der Trockensubstanz in den drei Lösungen wurden je 20 ccm bei 80° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach enthält:

Die Ausgangslösung . 0,462% Trockensubstanz,
der Rückstand . . . 0,439% Trockensubstanz,
das Spumat . . . . 0,549% Trockensubstanz.

Berechnet man die diastatische Wirksamkeit auf 100 g Trockensubstanz, so ergibt sich:

für die Ausgangslösung . . . . 340 g Maltose,
für den Rückstand . . . . . 280 g Maltose,
für das Spumat . . . . . 350 g Maltose.

Das bedeutet also nur eine Reinigung um **2,9 Proz.**, was schon fast innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Nun ist es verständlich, daß Luft als reaktionsfähiges Gas nicht unbedingt am geeignetsten für die Zerschäumung der empfindlichen Diastase sein wird.

2. In einem weiteren Versuch wurde daher für die Zerschäumung Stickstoff verwendet. Die Zerschäumung wurde so langsam durchgeführt, daß aus 500 ccm einer Diastaselösung von 0,5 Proz. (lufttrockene Diastase wie vorher) 64 ccm Spumat erhalten wurden. Ein Teil des Schaumes schmolz wieder nicht.

Ausgangslösung, Rückstand und Spumat wurden auf ihre diastatische Wirksamkeit untersucht:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	3,21	0,477	673
Rückstand . .	1,98	0,422	469
Spumat . . .	4,24	0,532	796

Die Konzentrierung der Diastase im Spumat beträgt **32,1 Proz.**, die Reinigung **18,3 Proz.** Rechnerisch ergibt sich, daß ca. 28 Proz. der Diastase nicht erfaßt worden sind. Der größere Teil hiervon befindet sich jedenfalls in dem nicht geschmolzenen Schaum. Der Verlust an Trockensubstanz errechnet sich nur zu 6,7 Proz.

3. Bei einem weiteren Versuch, der aus 500 ccm einer 1proz. Lösung 125 ccm Spumat lieferte, wurde daher der nichtschmelzende Schaum mit destilliertem Wasser weitgehend verflüssigt. Das Volumen des entstehenden sehr trüben Spumats betrug danach 266 ccm. Ein Teil des Schaumes blieb immer noch bestehen. Die Wertbestimmungen wurden wie beim vorhergehenden Versuch ausgeführt:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	6,36	0,952	668
Rückstand . .	5,26	0,895	588
Spumat . . .	2,88	0,450	640

Der Verlust an diastatischer Kraft beträgt immer noch 13,5 Proz., der Verlust an Trockensubstanz 4,2 Proz. Es ist also entweder so, daß durch das Zerschäumen ein Teil der Diastase zerstört wird, oder aber die Diastase ist in den koagulierten Teilchen nur vorübergehend unwirksam geworden und läßt sich durch geeignete Peptisation wieder wirksam in Lösung bringen.

4. Es schien von Interesse, einerseits weniger wirksame Diastasepräparate zu zerschäumen und anderseits dabei auf die Konzentrierung der Eiweißkörper zu achten. 500 ccm eines Malzauszuges von hellem Malz wurden mittels eines langsamen Stickstoffstromes zerschäumt. Dabei wurden 118 ccm Spumat erhalten. Die Untersuchung ergab:

	Tr.-S. Proz.	Eiw. Proz.	diast. Wirksamkeit 100 ccm	100 g Tr.-S.	100 g Eiw.
Ausgangslösg.	1,678	0,175	8,14 g	486 g	4650 g
Spumat . . .	1,770	0,231	9,57 g	541 g	4145 g
Rückstand . .	1,614	0,131	6,15 g	381 g	4695 g

Der Anteil des Eiweißes an der Trockensubstanz beträgt:

Bei der Ausgangslösung. 10,4 Proz.,
beim Spumat . . . . . 13,0 Proz.,
beim Rückstand . . . 8,1 Proz.

Der Eiweißverlust beträgt rechnerisch 11,7 Proz.

Der Verlust an Trockensubstanz beträgt 1,67 Proz. Bezieht man den Eiweißverlust auf die Trockensubstanz, so beträgt er 1,22 Proz. Der Substanzverlust ist also wohl in der Hauptsache nur auf den nichtschmelzenden Eiweißschaum (rechnerisch 0,14 g) zurückzuführen, der auch bei dieser Zerschäumung erhalten wurde. Lediglich der Rest von 0,45 Proz. setzt sich aus Nichteiweißkörpern zusammen.

Der Verlust an diastatischer Wirksamkeit betrug, bezogen auf Trockensubstanz 13,6 Proz., bezogen auf Eiweißsubstanz 1,9 Proz.

Die Konzentrierung der diastatischen Wirksamkeit betrug **17,6 Proz.**; die Reinigung bezogen auf Trockensubstanz **11,3 Proz.** (im Spumat), bezogen auf Eiweiß 1,0 Proz. (im Rückstand).

5. 400 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung wurden langsam zerschäumt, und zwar mittels Stickstoffs. Die zuerst aus dem Schaum abtropfenden 20 ccm wurden abgefangen (Fraktion 1). Ein großer Teil des Schaumes war noch nicht geschmolzen. Da kein Schaum mehr überging, wurde der Druck gesteigert und die nächsten 15 ccm abgefangen (Fraktion 2). Bei weiterer Drucksteigerung ging nichts mehr über.

Es tropften noch ca. 8 ccm Flüssigkeit auf dem Schaum ab (Fraktion 3). Eine Bestimmung der Trockensubstanz in den einzelnen Spumatfraktionen war wegen der geringen Mengen nicht möglich. Immerhin ist die nachfolgende Zusammenstellung der diastatischen Wirksamkeiten (bezogen auf 100 ccm), bei der die diastatische Wirksamkeit der Trockensubstanz nicht angegeben werden konnte, sehr aufschlußreich:

Ausgangslösung 3,21 g Malt./100 ccm

		Konzentrierung
1. Fraktion	3,56 g Malt./100 ccm	10,9%
2. Fraktion	5,33 g Malt./100 ccm	66,0%
3. Fraktion	6,22 g Malt./100 ccm	**93,7%** (!)

Aus dem vorstehenden Versuch ist zu folgern, daß die Konzentrierung im Schaum um so größer ist, je trockner er ist. Das bedeutet aber auch, daß das Spumat um so konzentrierter sein wird, je langsamer die Zerschäumung durchgeführt wird, denn bei langsamer Zerschäumung kann wesentlich mehr mitgerissene, weniger wirksame Lösung abfließen.

6. Um diesen Schluß durch quantitative Versuche zu kontrollieren, wurden je 500 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung mit Stickstoff zerschäumt, und zwar wurde die Zerschäumungsgeschwindigkeit so reguliert, daß jeweils verschiedene Spumatmengen erhalten wurden. Der Versuch 1 lieferte 94 ccm Spumat, der Versuch 2 195 ccm Spumat.

	Ausgangslösung	Versuch 1 Spumat	Versuch 1 Rückstand	Versuch 2 Spumat	Versuch 2 Rückstand
Tr.-S. Proz.	0,502	0,525	0,490	0,520	0,480
Malt./100 ccm	8,14	9,26	7,50	8,55	7,18
Malt./Tr.-S.	1622	1764	1531	1645	1497
Konzentrierung		13,8%		5,0%	
Reinigung		8,8%		1,4%	

7. Schließlich wurde bei einem dritten Versuch darauf hingearbeitet, eine möglichst geringe Spumatmenge zu erhalten. 500 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung wurden mit einem Stickstoffdruck von 200 mm Hg-Säule zerschäumt. Zum Schluß wurde die nicht mehr übergehende Schaumsäule im Zerschäumer durch höheren Druck noch einigermaßen übergetrieben. Die Zerschäumung dauerte etwa 3 Stunden. Es wurden 16 ccm Spumat erhalten.

Die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	7,21	0,494	1459
Spumat . . .	10,49	0,613	1712
Rückstand . .	6,46	0,484	1334

Die Konzentrierung im Spumat betrug bei diesem Versuch **45,5 Proz.,** die Reinigung **17,3 Proz.**

In den nun folgenden Versuchen wurde geprüft, ob durch Zusätze zur Diastaselösung und durch andere Maßnahmen die Konzentrierung bzw. Reinigung noch weiter gesteigert werden konnte.

8. Das optimale Wirkungs-p_H liegt für die Malzamylase bei etwa 4,3. Es wurde daher eine 0,5proz. Diastaselösung mit Hilfe eines entsprechenden Azetatpuffers auf das $p_H = 4,3$ eingestellt. 450 ccm dieser Lösung wurden mit Stickstoff von ca. 180 mm Hg-Druck zerschäumt. Dabei wurden 140 ccm Spumat erhalten. Die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	5,79	0,653	886
Spumat . . .	7,21	0,761	947
Rückstand . .	1,74	0,722	241

Die Konzentrierung beträgt in diesem Falle **24,6 Proz.,** die Reinigung **6,9 Proz.**

9. Als nächstes wurde versucht, welchen Einfluß Eiweißkörper, die der Diastaselösung zugesetzt wurden, haben. 425 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung, der 0,1 Proz. Gelatine zugesetzt war, wurden mit Stickstoff von 190 mm Hg-Druck zerschäumt. Dabei wurden 107 ccm Spumat erhalten. Die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	6,80	0,618	1100
Spumat . . .	7,95	0,702	1132
Rückstand . .	6,43	0,553	1163

Auffällig erscheint in den Zahlen der letzten Spalte, daß sowohl im Spumat als im Rückstand eine allerdings geringe Erhöhung der Wirksamkeit der Trockensubstanz stattfindet. Dies kann vielleicht durch das Auftreten eines besonders beständigen, schlecht schmelzenden Schaumes erklärt werden, der nicht zur Analyse gelangt. Dieser stabile Gelatineschaum kann sowohl vom Spumat als auch vom Rückstand inaktive Stoffe zurückhalten und damit die beiderseitige Erhöhung der Wirksamkeit hervorrufen.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß aus dieser Beobachtung eine weitere Abart eines Reinigungsverfahrens entwickelt werden könnte, bei dem inaktive Begleitstoffe in einen stabilen Schaum überführt und mit diesem entfernt werden.

10. In gleicher Weise wurde der Einfluß eines Peptonzusatzes untersucht. 500 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung, die 0,05 Proz. Pepton gelöst enthielt, wurden mit einem Stickstoffdruck von 160 mm Hg-Säule langsam zerschäumt. Dabei wurden 50 ccm Spumat erhalten. Nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	4,32	0,548	789
Spumat . . .	6,20	0,647	958
Rückstand . .	3,44	0,493	697

Diese Ergebnisse entsprechen einer Konzentrierung von **43,5 Proz.** und einer Reinigung von **21,4 Proz.** Die durch Zusatz von Pepton erhaltene Konzentrierung und Reinigung stellt die besten Ergebnisse dar, die mit Diastase und der geschilderten Arbeitsweise erhalten wurden.

11. Versuche, die Zerschäumung mit Kohlendioxyd durchzuführen, zeigten, daß dadurch keinerlei Konzentrierung zu erzielen ist. Offenbar reagiert das Kohlendioxyd in den Schaumlamellen mit der Diastase.

12. Schließlich wurde ein anderes Diastasepräparat zur Zerschäumung verwendet, und zwar „Diastafor, doppelt konzentriert" von der Diamalt-Gesellschaft in München, der an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt sei.

450 ccm einer etwa 1proz. Diastafor-Lösung wurden mit Stickstoff von 200 mm Druck zerschäumt, wobei 47 ccm Spumat erhalten wurden. Die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	4,41	0,860	514
Spumat . . .	5,08	0,969	525
Rückstand . .	2,96	0,857	345

Die Konzentrierung beträgt hier **15,2 Proz.,** die Reinigung jedoch nur etwa **2 Proz.**

13. Fig. 4 gibt eine Versuchsanordnung wieder, die als Kolonnenzerschäumung bezeichnet wird. Diese Anordnung wurde schon früher von

Wo. Ostwald und A. Siehr verschiedentlich angewandt, um die bei der einfachen Zerschäumung erhältliche Ausbeute zu steigern. Die aus dem entstandenen Schaum abtropfende Flüssigkeit wird hier nicht wie bei der Kreislaufzerschäumung in den ersten Zerschäumer wieder zurückgeleitet, sondern gelangt nun in einen zweiten Zerschäumer, in dem sie von neuem einer Zerschäumung unterworfen wird.

1500 ccm einer 0,5proz. Lösung wurden in dieser Apparatur mit einem Stickstoffdruck von 200 mm zerschäumt. Der dabei erhaltene Rückstand im ersten Zerschäumer (Rückstand 1) betrug 1139 ccm, der Rückstand im zweiten Zerschäumer (Rückstand 2) 206 ccm. Das Spumat, das im Meßzylinder M aufgefangen wurde, betrug 152 ccm. Der Rückstand 2 war noch kräftig schaumfähig; da aber die Flüssigkeitsmenge zu gering war, konnte bei den Abmessungen der Apparatur nicht mehr als Spumat übergetrieben werden. Die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	7,50	0,515	1457
Rückstand 1. .	6,43	0,480	1340
Rückstand 2. .	4,27	0,510	1121
Spumat . . .	8,39	0,573	1464

Die Konzentrierung im Spumat beträgt **11,9 Proz.,** die Reinigung nur etwa **0,5 Proz.**

14. Bei einem zweiten sonst völlig gleichen Ansatz wurde der in Trichter T_1 sich sammelnde Schaum durch Auftropfen von Toluol zum Schmelzen gebracht, so daß in das zweite Zerschäumungsgefäß ein Gemisch von Diastaselösung und Toluol gelangte. Der Zerschäumungsdruck war etwa 220 mm. Auch hier war Rückstand 2 noch kräftig schaumfähig, konnte aber wegen der geringen Menge nicht weiter übergetrieben werden.

Aus 1650 ccm Ausgangslösung wurden 1410 ccm Rückstand 1, 138 ccm Rückstand 2 und 102 ccm Spumat erhalten. Die Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	7,90	0,539	1468
Rückstand 1. .	6,71	0,494	1356
Rückstand 2. .	9,32	0,534	1748
Spumat . . .	7,10	0,603	1132

In diesem Falle ist in Rückstand 2 eine Konzentrierung von **18,0 Proz.** und eine Reinigung von **19,1 Proz.** erfolgt. —

Aus allen vorangehenden Versuchen geht hervor, daß durch die einfache Zerschäumung eine wesentlich höhere Reinigung als etwa 20 Proz. auf diesem Wege nicht möglich war. Sehr langsame Zerschäumung, bei der geringe Spumatmengen erhalten werden, und Zusatz von Pepton verbessern die Ergebnisse. Die Wirkung einer langsamen Zerschäumung ist leicht verständlich. Wenn die Diastase oder ihre Trägersubstanz selbst schaumaktiv ist, was aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, so werden die mitgerissenen, inaktiven Bestandteile, die bei rascher Zerschäumung mit ins Spumat gelangen würden, weitgehend wieder abfließen können, so daß das Spumat sowohl konzentrierter als auch reiner wird. Ein Peptonzusatz hat offenbar die Wirkung, daß er zusätzliche Trägersubstanz für die Diastase liefert.

Zerschäumung mit Kohlendioxyd dürfte eine chemische Zerstörung der Diastase bewirken. Offenbar ist auch eine zu lange oder zu intensive Berührung mit der Außenluft nachteilig für die Diastase, denn bei einer zweimaligen Zerschäumung, wie bei der Kolonnenzerschäumung in Versuch 13, ist die Diastase im Schaum wesentlich länger dem Lufteinfluß ausgesetzt. Außerdem tritt bei jeder Zerschäumung eine Vergröberung der gelösten Teilchen auf, was sich in einer Trübung des Spumats äußert. Bei zweimaliger Zerschäumung wird diese Teilchenvergrößerung noch stärker sein. Der Toluolzusatz beim zweiten Kolonnenzerschäumungsversuch hat offenbar die Wirkung, daß er die Schaumfähigkeit der Diastase vernichtet; die Schaumfähigkeit anderer Ballaststoffe bleibt jedoch erhalten, so daß der Konzentrierungs- und Reinigungseffekt im Rückstand 2 aus Versuch 11 darauf zurückzuführen ist, daß beim ersten Zerschäumungsgang die Diastase in üblicher Weise infolge ihrer Schaumaktivität konzentriert wird, während bei dem zweiten Zerschäumungsgang unwirksame Ballaststoffe herausgeschäumt werden.

δ) Die Kreislaufzerschäumung und ihre Ergebnisse:

Die Kreislaufzerschäumung hat im wesentlichen dieselbe Wirkung wie eine äußerst langsame gewöhnliche Zerschäumung, d. h. sie liefert einen Schaum, der sehr trocken ist und praktisch nur die schaumaktiven Bestandteile enthält.

15. Zerschäumt man 500 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung etwa eine Stunde lang mit einem Stickstoffdruck von 220 mm Hg-Säule und fängt dann die aus dem Schaum noch abtropfende Flüssigkeit auf, um diese zu untersuchen, so erhält man 32 ccm Spumatflüssigkeit. Die Untersuchung gibt folgende Ergebnisse:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	7,66	0,548	1398
Rückstand . .	6,37	0,519	1227
Spumat . . .	9,09	0,623	1459

Die Konzentrierung beträgt hier **18,6 Proz.,** die Reinigung **4,4 Proz.**

Wenn man nicht annehmen will, daß während der Zerschäumung Diastase zerstört wird, so bleibt nur die Annahme übrig, daß der stets zu beobachtende Diastaseverlust, der bei jeder Zerschäumung auftritt, darauf zurückzuführen ist, daß diese fehlende Diastase in dem nichtschmelzenden Schaum enthalten ist. Um dies zu prüfen wurde folgender Versuch angestellt:

16. 500 ccm einer 0,5proz. Diastaselösung wurden mit Stickstoff im Kreislauf möglichst vollständig in Schaum übergeführt. Dann wurde der Gasstrom unterbrochen und die abtropfende Flüssigkeit fraktioniert abgefangen. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Ausgangslösung		500 ccm,
1. Fraktion	nach 20 Sek.	84 ccm,
2. Fraktion	nach 50 Sek.	54,5 ccm,
3. Fraktion	nach 3 Min.	52 ccm,
4. Fraktion	nach 10 Min.	33,5 ccm,
5. Fraktion	nach ca. 2 Std.	22 ccm,
6. Fraktion	der nichtschmelzende Schaum,	
Rückstand		254 ccm.

Bei der Untersuchung ergaben sich folgende Resultate:

	g Malt./ 100 ccm	Proz. Tr.-S.	g Malt./ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	7,50	0,504	1489
1. Fraktion . .	7,05	0,474	1488
2. Fraktion . .	7,06	0,474	1491
3. Fraktion . .	7,52	0,494	1522
4. Fraktion . .	8,05	0,524	1539
5. Fraktion . .	9,62	0,563	**1710**
Rückstand . .	6,78	0,494	1373

Aus den angegebenen Daten läßt sich die jeweilige Konzentration an Trockensubstanz sowie an diastatischer Kraft und damit die diastatische Wirksamkeit der Trockensubstanz, die im Schaum enthalten ist, berechnen. Es werden dabei die in Fig. 27 dargestellten Kurven erhalten, die die diastatische Wirksamkeit der Trockensubstanz im Schaum einmal in Abhängigkeit von der Zeit und zum anderen in Abhängigkeit von der jeweils im Schaumzustand befindlichen Flüssigkeitsmenge darstellen. Man sieht aus der oberen Kurve von Fig. 27, wie die diastatische

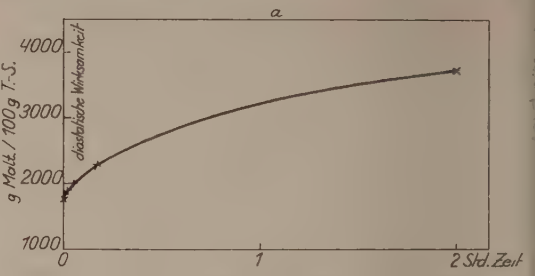


Fig. 27. Die diastatische Wirksamkeit der Trockensubstanz im Schaum in Abhängigkeit von der Zeit.

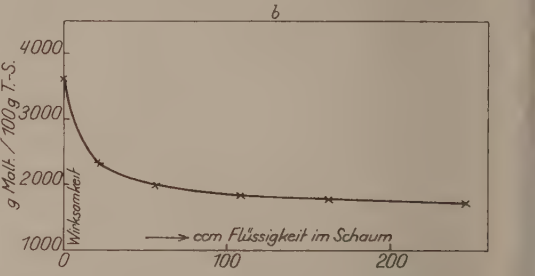


Fig. 27. Die diastatische Wirksamkeit der Trockensubstanz im Schaum in Abhängigkeit von der jeweils im Schaum sich befindenden Flüssigkeitsmenge.

Wirksamkeit der Trockensubstanz im Schaum mit der Zeit ständig ansteigt und einem Endwert zustrebt. Umgekehrt zeigt die untere Kurve, wie die diastatische Wirksamkeit abnimmt mit steigender Schaumfeuchtigkeit, d. h. also mit dem Flüssigkeitsvolumen, das bei der Zerschäumung von dem Schaum mitgeführt und gehalten wird. Zusammenfassend weisen diese Kurven darauf hin, daß die geringen Konzentrations- und Reinigungseffekte, die bei den vorangehenden Versuchen beobachtet wurden, tatsächlich darauf beruhen, daß ein großer Teil der Diastase im ungeschmolzenen Schaum verbleibt. Der direkte Beweis für die Richtigkeit dieses Schlusses kann geliefert werden durch eine nachträgliche Zerstörung des stabilen Schaumes und durch die Analyse der hierbei erhaltenen Flüssigkeit auf ihre diastatische Wirksamkeit.

Der nicht schmelzende Schaum wurde in diesem Falle noch nicht untersucht. Aus dem Defizit, das sich für den Extrakt und für die diastatische Wirksamkeit in einer Bilanz errechnet, ergibt sich aber, daß der nicht geschmolzene Schaum eine diastatische Wirksamkeit von 3400 g Maltose/100 g Tr.-S. haben müßte. Das entspräche einer Reinigung um **129 Proz.,** während die Konzentrierung praktisch von einer 0,5proz. Lösung zu einer fast **100proz.** Trockensubstanz führen würde.

17. In einem weiteren Versuch wurde daher die diastatische Wirksamkeit des bei der Kreislaufzerschäumung erhaltenen, stabil gebliebenen Schaumes direkt untersucht und mit der Ausgangsdiastase verglichen.

Für die diastatische Wirksamkeit der Schaumsubstanz wurde gefunden 2158 g Maltose/100 g Tr.-S. Der entsprechende Wert für die Ausgangsdiastase betrug 1460 g Maltose/100 g Tr.-S. Das entspricht einer Reinigung um **47,8 Proz.**

Die direkte Untersuchung ergibt also eine geringere Reinigung, als wie sie berechnet wurde. Dies muß nicht unbedingt darauf zurückzuführen sein, daß wirklich Diastase bei der Zerschäumung zerstört wird, sondern es kann auch daran liegen, daß lediglich durch die bei der Zerschäumung auftretende Teilchenvergrößerung im Schaum (die Lösung des Schaumes war stark trüb) ein Teil der Diastase in diesen größeren Teilchen eingeschlossen wird und dadurch bei der Stärkeverzuckerung nicht zur Wirkung kommen kann. Durch eine geeignete Peptisation dieser gröberen Teilchen müßte diese vorübergehende Inaktivierung der Diastase wieder aufgehoben werden können.

Für die praktische Frage nach der besten Zerschäumungsmethode zwecks Konzentrierung und Reinigung von Diastaselösungen ergibt sich folgendes: Die konzentriertesten und reinsten Diastasepräparate erhält man bei der Zerschäumung mit Stickstoff nicht im Spumat oder im Rückstand, sondern vielmehr in dem bei der Zerschäumung übrig bleibenden stabilen Schaum selbst.

Man erhält auf diese Weise Reinigungseffekte von 48 Proz., während die Konzentrierung durch Trocknen des Schaumes natürlich auf beliebige Werte gesteigert werden kann.

b) Lipase:

Als weiteres Beispiel für Fermentkonzentrierung durch Zerschäumung wurde die Lipase gewählt. Die Lipase (z. B. Pankreaslipase) wird im wesentlichen durch Extraktion der Pankreasdrüsen mit Glyzerin gewonnen[22, 23]). Nach Willstätter[24]) werden die mit Azeton-Äther getrockneten Pankreasdrüsen mit 87proz. Glyzerin extrahiert, durch Verdünnen mit Wasser die Lipase gefällt und durch mehrfache Adsorption an $Al(OH)_3$ oder Kaolin und Elution mit einem Ammonphosphatgemisch gereinigt.

[22]) Kanitz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **46**, 482 (1905).

[23]) Hamsik, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **71**, 238 (1911).

[24]) R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **125**, 132 (1923).

a) Schaumfähigkeit von Lipaselösungen von verschiedenem p_H:

Eine 1proz. Lösung der verwendeten Lipase (von Dr. Grübler & Co., Leipzig) zeigte ein $p_H = 4{,}5$. Durch Zusatz von 0,1 n HCl bzw. NaOH wurden Lösungen von verschiedenem p_H hergestellt und deren Schaumfähigkeit gemessen. (Über Schaumfähigkeitsmessung vgl. die II. Mitteilung dieser Reihe.) In Fig. 28 ist der zeitliche Schaumanstieg der Lösungen, deren p_H zwischen 1,3 und 6,7 lag, dargestellt. Die Steigung des geradlinigen Teils, ausgedrückt in ccm Schaum/Min. ist in Fig. 29 in

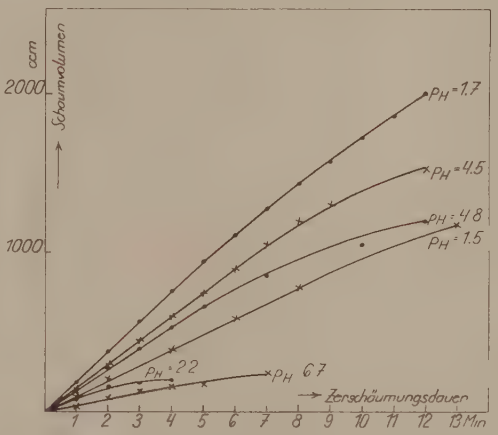


Fig. 28. Zeitlicher Schaumanstieg bei Lipaselösungen von verschiedenem p_H.

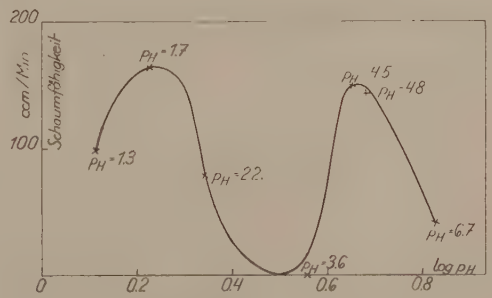


Fig. 29. Die Schaumfähigkeit von Lipaselösungen in Abhängigkeit von log p_H.

Abhängigkeit von log p_H dargestellt. Man erhält eine ausgesprochene Flügelkurve. Das Minimum der Schaumfähigkeit (praktisch gleich Null, nicht mehr meßbar) liegt in der Nähe des isoelektrischen Punktes, was sich schon darin äußert, daß die Lösung vom $p_H = 3{,}6$ eine äußerst starke Trübung zeigt, die allmählich in eine Flockung übergeht. Jenseits des isoelektrischen Punktes ist die Lösung bis auf eine geringe Opaleszenz wieder klar.

β) Bestimmung der Lipasewirkung:

Die Lipasebestimmung wurde nach einer Methode von Knaffl-Lenz[25]), die von Bamann und Schmeller[26]) verbessert wurde, ausgeführt.

In einen großen Wasserthermostaten, der die Temperatur auf 0,1° konstant hält, wird eine Reihe von ausgedämpften zylindrischen Hartglasröhren von 200 ccm Inhalt, deren Hals auf 1 cm² verengt ist, mit Hilfe einer vertikal verschiebbaren Aufhängevorrichtung eingesenkt. Oberhalb der Röhren werden kapillar ausgezogene Mikrobüretten (Teilung 0,01 ccm) angebracht. Durch Heben der Aufhängevorrichtung können die Röhren soweit aus dem Thermostaten gezogen werden, daß die kapillaren Enden in die Hälse der Röhren ragen und die Farbänderungen der mit Indikator versetzten Esterlösungen während der Titration beobachtet werden können. Behufs rascher und gründlicher Durchmischung der Esterlösungen befinden sich Glasspiralen in den Röhren, die mit Hilfe eines Seidenfadens auf und ab gezogen werden können. Sie dienen auch dazu, um den an den Kapillaren hängenden Tropfen abzuziehen. Die Röhren werden mit 100 ccm einer Lösung von 5 ccm Methylbutyrat in 1 Liter und 0,5 ccm Bromkresolpurpurlösung beschickt. Der Indikator wird durch Alkalizusatz auf eine Farbnüance gebracht, die einem $p_H = 6{,}8$ entspricht (elektrometrische Bestimmung). Die Versuchstemperatur beträgt 30° C. Zur Messung werden etwa 10 ccm der Untersuchungslösung zugesetzt; zugleich wird eine Stoppuhr in Gang gebracht. In gewissen Zeitabständen wird die bei der Verseifung freigewordene Säure durch Zusatz von 0,1 n NaOH neutralisiert und die ursprüngliche Farbnuance des Indikators wieder eingestellt. Man notiert sich Zeit und verbrauchte ccm NaOH. Für die nachfolgenden Versuche wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten gemessen. Je nach den Zeitabständen, in denen das p_H durch Alkalizusatz wieder eingestellt wurde, sind die erhaltenen Werte verschieden, da sich die Lipasewirkung bei einer Änderung des p_H verändert. Daher erklären sich gewisse Unterschiede in verschiedenen Meßreihen. Vergleichbar sind nur die Werte, die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, d. h. bei denen der Alkalizusatz in gleichen Zeitabständen erfolgte. Die Wirksamkeit der Lipase wird angegeben in Millimol Ester, die in 1 Min. von der Lipase verseift werden, bezogen auf 100 g Trockensubstanz.

γ) Anwendung der Kreislaufzerschäumung auf Lipaselösungen:

Zerschäumt man 100 ccm einer 1 proz. Lipaselösung langsam mit Stickstoff, so daß 45 ccm Spumat erhalten werden, und vergleicht Ausgangslösung und Spumat miteinander, so findet man praktisch keinen Unterschied zwischen beiden Lösungen. 5 ccm der Ausgangslösung spalten in der Minute 0,00113 Millimol, des Spumates 0,00111 Millimol des Buttersäuremethylesters. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

Durch eine einfache Zerschäumung wurde aus 150 ccm einer 1 proz. Lipaselösung alles Zerschäumbare herausgeschäumt. Der dabei erhaltene Zerschäumungsrückstand wurde in seiner Wirksamkeit mit der Ausgangslösung verglichen:

	Millimol/ Min.	Tr.-S. Proz.	Millimol/ 100 g Tr.-S.
Ausgangslösung	0,0050	0,963	5,19
Rückstand . .	0,0023	0,748	3,08

Also auch im Rückstand ist keine Konzentrierung, sondern sogar eine Verringerung festzustellen. Die aus dem Rückstand verschwundene Lipase kann also, sofern sie nicht zerstört worden ist, nur in dem nichtgeschmolzenen Schaum enthalten sein. Daher wurde der bei vorstehendem Versuch erhaltene Schaum mit der Ausgangslipase in seiner Wirksamkeit verglichen. Dabei ergab sich:

	Millimol/ Min.	Tr.-S. Proz.	Millimol/ 100 g Tr.-S.
Ausgangslipase	0,0043	1,282	3,35
Schaumsubstanz	0,0063	1,261	4,99

Dieses Ergebnis entspricht einer Reinigung der Lipase um **49 Proz.**, während die Konzentrierung unter Berücksichtigung des Überganges aus einer 1 proz. Lösung in eine praktisch 100 proz. Trockensubstanz mehrere Tausend Prozent betragen würde.

Bei Betrachtung der Flügelkurve in Fig. 33, die die Abhängigkeit der Schaumfähigkeit vom log p_H darstellt, liegt der Gedanke nahe, auch in dem anderen p_H-Gebiet maximaler Schaumfähigkeit, d. h. bei $p_H = 1{,}7$ eine Zerschäumung durchzuführen.

1 Liter einer 1 proz. Lipaselösung, die durch Säurezusatz auf ein $p_H = 1{,}7$ gebracht wurde, wurde im Kreislauf zerschäumt. Der dabei erhaltene stabile Schaum wurde in seiner Wirksamkeit

[25]) Knaffl-Lenz, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **97**, 242 (1923).

[26]) Bamann und Schmeller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **194**, 1 (1931); vgl. auch Willstätter, Kuhn, Lind und Memmen, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **167**, 303 (1927).

mit der Ausgangslipase verglichen. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Millimol/ Min.	Tr.-S. Proz.	Millimol/ 100 g Tr.-S.
Ausgangslipase	0,0019	0,653	2,91
Schaumsubstanz	0,0006	0,505	1,19

Es zeigt sich also, daß der aus einer Lipaselösung vom $p_H = 1{,}7$ erhaltene stabile Schaum wesentlich weniger wirksam ist als die Ausgangssubstanz. Durch die bei der p_H-Verschiebung über den isoelektrischen Punkt nach dem sauren Gebiet erfolgte Umladung ist offenbar die Lipase nicht mehr so schaumaktiv wie diesseits des isoelektrischen Punktes. Der erhaltene Schaum enthält also in der Hauptsache unwirksame Begleitsubstanzen.

Man könnte also daran denken, eine noch wesentlich weiter gehende Reinigung der Lipase dadurch zu erzielen, daß man abwechselnd das p_H über den isoelektrischen Punkt hinweg verschiebt nach den beiden Maxima der Schaumfähigkeit, und einmal die wirksame Lipase, das andere Mal unwirksame Begleitsubstanzen herausschäumt.

Zusammenfassung.

1. Es gelingt durch Hefezüchtung im Schaumzustand mit Kreislaufzerschäumung eine schnellere Hefevermehrung zu erzielen verglichen mit Hefezüchtung unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen oder auch bei stehender Schaumsäule.

2. Versuche zur Konzentrierung und Reinigung von Fermenten mittels Zerschäumung ergaben folgende Resultate: Bei Diastaselösungen ergaben sich Konzentrierungen im Spumat bis um ca. 94 Proz., Reinigungen (bezogen auf Trokkensubstanz) bis um ca. 21 Proz. Letzterer Effekt wurde erzielt durch Zusatz von Pepton.

3. Bei Anwendung von Kreislaufzerschäumung ergibt sich, daß die Diastase in den stabilen Schaum wandert. Bei der Analyse dieses Trockenschaums ergeben sich Reinigungen bis um 48 Proz. und eine Konzentrierung von 0,5 Proz. auf praktisch 100 Proz. Die konzentriertesten und reinsten Diastasepräparate erhält man bei der Zerschäumung mit Stickstoff nicht im Spumat oder im Rückstand, sondern vielmehr in dem bei der Zerschäumung übrig bleibenden stabilen Schaum selbst.

4. Bei der Lipase ergaben sich zwei ausgesprochene Maxima der Schaumfähigkeit in Abhängigkeit vom p_H. Die Maxima liegen bei $p_H = 1{,}7$ und $p_H = 4{,}5$. Die Zerschäumung ergibt auch hier wieder, daß die größte Konzentrierung und Reinigung nicht im Spumat, sondern in dem stabilen Schaum selbst erfolgt. Es ergeben sich im Schaum Reinigungen der Lipase um ca. 49 Proz., während die Konzentrierung von 1 Proz. auf praktisch 100 Proz. erfolgt.

5. Zerschäumung bei den zwei verschiedenen erwähnten p_H-Werten maximaler Schaumfähigkeit ergibt genau entgegengesetzte Resultate. Die Anreicherung des Ferments findet nur statt bei Zerschäumung im Gebiete von $p_H = 4{,}5$. Zerschäumt man bei dem anderen Maximum der Schaumfähigkeit ($p_H = 1{,}7$), so bekommt man umgekehrt einen in bezug auf Ferment verarmten Schaum. Im letzteren Fall werden also die Begleitstoffe vorwiegend durch Zerschäumung entfernt und angereichert.

Zur Kenntnis der kolloidchemischen Vorgänge bei der Kalkscheidung und CO_2-Saturation.

Von O. Janacek (München). (Eingegangen am 24. Dezember 1939)

Anläßlich einer Studie über die Fällung von Zuckerlösungen mit Kalk haben H. J. Waterman und J. S. A. J. M. van Aken[1]) die schon vorher bekannte peptisierende Wirkung der Saccharose, welche dieser sowie den meisten Nichtelektrolyten, die OH-Gruppen enthalten, gemeinsam ist, studiert und konnten bei dieser Gelegenheit auch die Richtigkeit der Ostwald'schen Bodenkörperregel bestätigen. Sie fanden, daß die Löslichkeit des kolloiden Kalkhydrates mit zunehmender Bodenkörpermenge bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzunehmen.

In diesen Arbeiten wurde nur das Verhalten von Kalk zu Saccharose behandelt, wogegen die Beeinflussung dieses Systems durch andere organische und anorganische Substanzen, welche in so reichem Maße im Rübensafte oder im industriell verwendeten gebrannten Kalk vorhanden sind, unbeachtet blieb.

Die Untersuchung eines Teiles der wichtigsten Systeme dieser Art sollte die Aufgabe vorliegender Untersuchungen sein.

[1]) H. J. Waterman und J. S. A. J. M. van Aken, J. Soc. chem. Ind. **46**, 411 (1927).

Behandelt man chemisch reines Kalziumoxyd mit überschüssigem Wasser, so entsteht immer nur amorphes, kolloides Kalkhydrat, welches sich nur unter Einwirkung eines „Erregers" in die kristallinische Form umwandelt. Derartige Erreger sind vor allem das $CaSO_4$ und im schwächeren Ausmaße auch die Kieselsäure[2]). Beide „Erreger" sind im technischen gebrannten Kalk ohne Zweifel vorhanden, und es fragt sich bloß, in welcher Zeit die Umwandlung des kolloiden in das kristallinische Kalkhydrat erfolgt. Die Wirkung dieses Erregers ist eine katalytische, und es sollen Lösungen, in denen gleichzeitig Kalziumsulfat und Kalziumhydroxyd vorhanden sind, an Kalziumion angereichert werden; die Hydroxylionen sind im Verhältnis zum SO_4^{--}-Ion in der Mehrzahl anwesend, wodurch das Auskristallisieren des Kalkhydrates begünstigt wird. Zur Erregung der Kalkhydratkristallisation werden Kalziumionen aus der Gipslösung entliehen und erst später, wenn bereits genügend Kalziumionen aus der Bodensubstanz entnommen werden können, tritt eventuell eine Rückkristallisation des Gipshydrates ein.

In zwei Versuchsreihen bemühte ich mich, das Verhalten des Kalkhydrates zu klären. Da sich bei einer Temperatur von 80—90° C in reinem Wasser nur etwa 0,05 Proz. CaO lösen und die üblichen CaO-Zusätze bei der Kalkscheidung zwischen 0,25—0,35 Proz., auf Saftgewicht gerechnet, schwanken, mußte für die Versuche ein derartiger Zusatz von CaO gewählt werden, welcher einerseits den praktischen Verhältnissen halbwegs entsprach, anderseits aber auch die Vorgänge bei der Naßscheidung berücksichtigte, bei welcher bekanntlich eine wesentlich dichtere Kalkmilch bereitet wird.

In jedem Falle wurden 5 g chemisch reines CaO mit 100 g destilliertem und nochmals ausgekochtem Wasser gelöscht. Nunmehr wurden in wechselnder Menge und bei verschiedenen Temperaturen gesättigte $CaSO_4$-Lösungen zugesetzt, wobei die Zeit festgestellt wurde, innerhalb welcher die kolloiden Kalkhydratteilchen in die kristallinische Form übergingen.

Aus Tabelle I ist ohne weiteres ersichtlich, daß die verwendete Kalkmilch unter allen Umständen in Form des kolloiden Kalkhydrates dem Diffusionssafte zugesetzt wird, wenn es sich um die Methode der Naßscheidung handelt, denn bei allen Temperaturgraden und bei den praktisch in Frage kommenden $CaSO_4$-Zusätzen, welche im technischen gebrannten Kalk enthalten sein können, ist die Zeitspanne, welche zur Bildung des

Tabelle I.

Zusatz gesättigter $CaSO_4$-Lösung in ccm	Temperatur in °C	Beginn der Kristallbildung des Kalkhydrates
20	22	nach 136 Stdn.
20	50	„ 183 „
20	80	„ 219 „
30	22	„ 128 „
30	50	„ 169 „
30	80	„ 207 „
40	22	„ 103 „
40	50	„ 140 „
40	80	„ 183 „
50	22	„ 94 „
50	50	„ 121 „
50	80	„ 168 „
60	22	„ 90 „
60	50	„ 113 „
60	80	„ 155 „
70	22	„ 86 „
70	50	„ 109 „
70	80	„ 149 „
80	22	„ 79 „
80	50	„ 94 „
80	80	„ 138 „
90	22	„ 70 „
90	50	„ 88 „
90	80	„ 130 „
100	22	„ 62 „
100	50	„ 50 „
100	80	„ 117 „

kristallinischen Kalkhydrates notwendig ist, viel zu lang, als daß sie im Zuckerfabrikbetriebe eintreten könnte.

Bei der Trockenscheidung könnte eine derartige Umwandlung des kolloiden Kalkhydrates in die kristallinische Form schon wegen der zu kurzen Zeitdauer gar nicht in Betracht kommen.

In beiden Fällen, ob man nun nach dem Naß- oder Trockenverfahren arbeitet, kommt aber noch außerdem ein weiteres wichtiges Moment hinzu, welches nicht nur die Bildung des kristallinischen Kalkhydrates verhindert, sondern auch allfällig vorhandenes kristallinisches Kalkhydrat peptisiert, nämlich die Anwesenheit von Saccharose. Wie bereits eingangs erwähnt wurde, ist diese Eigenschaft nahezu allen Nichtelektrolyten, die OH-Gruppen enthalten, also den Zuckerarten und hochmolekularen Alkoholen (Glyzerin, Mannit u. a.) gemeinsam. Man muß die peptisierende Eigenschaft wohl einer Komplexsalzbildung zuschreiben.

Um die Peptisationsgeschwindigkeit zu studieren, habe ich nachfolgende Versuche angestellt.

Es wurden Kalkhydratkristalle nach der Vorschrift von Tippmann[3]) auf mikrourgischem Wege gesammelt und dann mit Saccharose-

[2]) F. F. Tippmann, Kolloid-Z. **55**, 85 (1931).

[3]) F. F. Tippmann, Kolloid-Z. **55**, 85 (1931).

lösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturgraden zusammengebracht; mikroskopisch wurde dann festgestellt, in welcher Zeit die Peptisierung erfolgte.

Tabelle II.

Proz. Saccharose-lösung	Temperatur in °C	Notwendige Zeitspanne für die Peptisierung
10	22	143 Stdn.
10	50	85 ,,
10	80	52 ,,
15	22	114 ,,
15	50	41 ,,
15	80	19 ,,
20	22	53 ,,
20	50	17 ,,
20	80	6 ,,
25	22	28 ,,
25	50	5 ,,
25	80	2 ,,

Die geringe Menge des Kalkhydrates, welche eventuell durch die Gips- oder Kieselsäureeinwirkung in der zur Verfügung stehenden Zeit in die kristallinische Form verwandelt werden könnte, wird sicherlich durch die anwesende Saccharose wieder peptisiert, d. h. in die Solform übergeführt.

Schon diese zwei Vorgänge drücken dem Scheideprozeß ein typisch kolloidchemisches Gepräge auf. Die Verhältnisse sind allerdings noch verwickelter.

Bekanntlich enthält der Diffusionssaft nicht nur Saccharose, sondern auch Invertzucker und Raffinose. Es sollte deshalb auch festgestellt werden, wie sich diese Zuckerarten im Verhältnis zur Saccharose auswirken, ob deren Anwesenheit die peptisierende Wirkung der Saccharose erhöht oder verringert.

Die Versuche wurden jeweils genau so wie in Tabelle II angegeben durchgeführt, nur wurde ein Teil der Saccharose durch eine andere Zuckerart ersetzt.

Aus der Tabelle III ist klar ersichtlich, daß sowohl die d-Fruktose als auch die d-Glukose das Kalkhydrat stärker peptisieren als reine Saccharose, wobei die d-Fruktose wieder ein stärkerer Peptisator als d-Glukose ist. Verwendet man das äquimolekulare Gemenge der beiden Hexosen, also den Invertzucker, so kann man feststellen, daß sich die peptisierenden Eigenschaften der Einzelbestandteile nahezu addieren.

Die Raffinose hat eine etwas geringere peptisierende Wirkung als die Saccharose, und bei der Verwendung eines Saccharose—Raffinose-Gemisches kommt es demnach zu einer Hemmung der peptisierenden Eigenschaft.

Tabelle III.

Zusammensetzung des Zuckergemisches in H_2O-Lösung	Temperatur in °C	Notwendige Zeitspanne für die Peptisierung
8% Sacch. + 2% d-Frukt.	22	87 Stdn.
8% ,, + 2% ,,	50	65 ,,
8% ,, + 2% ,,	80	37 ,,
13% ,, + 2% ,,	22	71 ,,
13% ,, + 2% ,,	50	31 ,,
13% ,, + 2% ,,	80	12 ,,
18% ,, + 2% ,,	22	49 ,,
18% ,, + 2% ,,	50	9 ,,
18% ,, + 2% ,,	80	2 ,,
8% Sacch. + 2% d-Glukose	22	108 Stdn.
8% ,, + 2% ,,	50	80 ,,
8% ,, + 2% ,,	80	46 ,,
13% ,, + 2% ,,	22	97 ,,
13% ,, + 2% ,,	50	37 ,,
13% ,, + 2% ,,	80	16 ,,
18% ,, + 2% ,,	22	46 ,,
18% ,, + 2% ,,	50	13 ,,
18% ,, + 2% ,,	80	4 ,,
8% Sacch. + 2% Invertz.	22	97 Stdn.
8% ,, + 2% ,,	50	68 ,,
8% ,, + 2% ,,	80	42 ,,
13% ,, + 2% ,,	22	84 ,,
13% ,, + 2% ,,	50	34 ,,
13% ,, + 2% ,,	80	14 ,,
18% ,, + 2% ,,	22	44 ,,
18% ,, + 2% ,,	50	11 ,,
18% ,, + 2% ,,	80	3 ,,
8% Sacch. + 2% Raffinose	22	144 Stdn.
8% ,, + 2% ,,	50	86 ,,
8% ,, + 2% ,,	80	54 ,,
13% ,, + 2% ,,	22	117 ,,
13% ,, + 2% ,,	50	44 ,,
13% ,, + 2% ,,	80	21 ,,
18% ,, + 2% ,,	22	56 ,,
18% ,, + 2% ,,	50	20 ,,
18% ,, + 2% ,,	80	8 ,,

Mit Rücksicht darauf, daß die Versuchsergebnisse nicht deutlich genug wären, wenn die obigen Untersuchungen nur an Lösungen vorgenommen worden wären, deren Zusammensetzung jener des Diffusionssaftes entsprochen hätte, mußten die Verhältnisse etwas abgeändert werden, und sind sie demnach zum Teil etwas größer oder kleiner als jene in der Praxis.

Die wichtigsten Kolloidstoffe des Rübenrohsaftes sind bekanntlich die Eiweiß- und die Pektinkörper.

Die Pektinstoffe sind quellbar, sie haben ein hohes Wasserbindungsvermögen und den Charakter einer schwachen Säure; sie lösen sich in konzentrierten Saccharoselösungen ohne weiteres auf.

Die pektinsauren Salze werden bei der Kalkscheidung hydrolysiert, wobei das unlösliche Kalziumsalz der Tetragalakturonsäure entsteht; da dieses mengenmäßig 80 Proz. des Pektingehaltes

ausmacht, fällt somit der größte Teil dieser Kolloide bei der Kalkscheidung aus. Das Araban bleibt dagegen in kolloider Form gelöst und verbleibt in den Säften, den Zuckerprodukten und schließlich in der Melasse, in welcher man 0,4 Proz. Pentosane nachweisen konnte.

Praktisch fallen aber die pektinsauren Salze auch nicht zur Gänze aus, denn neben der fällenden Wirkung des Kalziumhydroxydes macht sich auch noch der peptisierende Einfluß der Saccharose, der d-Glukose, der d-Fruktose, des Natriumzitrates, des KCl u. a. geltend.

Die peptisierende Wirkung der vorerwähnten Rübensaftbestandteile bildete den Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung des Rübenpektins dienten vollkommen ausgelaugte Rübenschnitzel.

Den Pektinlösungen wurden die einzelnen Peptisatoren in steigender Menge zugesetzt, und es wurde bei Zimmertemperatur so lange Kalkwasser (1,2 g CaO pro 1 Liter) unter gründlicher Mischwirkung zugesetzt, bis bei Durchsicht im auffallenden Licht die ersten Spuren einer bleibenden bläulichweißen Trübung beobachtet werden konnten.

Tabelle IV. 50 ccm Pektinlösung + x ccm 5proz. d-Fruktose-Lösung.

x = zugesetzte ccm 5proz. d-Fruktoselösung	verbrauchte ccm Kalkwasser
5	83,2
10	178,6
15	208,4
20	227,4
25	243,8
30	256,8

Tabelle V.
50 ccm Pektinlösung + x ccm d-Glukose-Lösung.

x = zugesetzte ccm 5proz. d-Glukoselösung	verbrauchte ccm Kalkwasser
5	75,8
10	160,8
15	184,6
20	201,8
25	216,4
30	228,4

Tabelle VI. 50 ccm Pektinlösung + x ccm 5proz. Saccharose-Lösung.

x = zugesetzte ccm 5proz. Saccharoselösung	verbrauchte ccm Kalkwasser
5	40,2
10	87,2
15	136,8
20	185,2
25	197,2
30	243,2

Tabelle VII.
50 ccm Pektinlösung + x ccm 5proz. KCl-Lösung.

x = zugesetzte ccm 5proz. KCl-Lösung	verbrauchte ccm Kalkwasser
5	100,2
10	221,8
15	292,4
20	385,4
25	478,0

Bei der Versuchsreihe mit Natriumzitrat erhielt ich keine brauchbaren Werte, da das ausfallende Kalziumzitrat störend wirkte.

Aus den obigen Versuchsreihen ist ersichtlich, daß die Ausflockung der Pektinstoffe durch die Anwesenheit von d-Fruktose, d-Glukose, Saccharose und KCl verzögert wird, wobei letzteres die stärkste Wirkung ausübt.

Interessant war auch die Feststellung, daß sich bei Anwesenheit mehrerer Peptisatoren deren Eigenschaften nahezu additiv ergänzen.

Tabelle VIII.
50 ccm Pektinlösung + x ccm 5proz. d-Fruktose-, + y ccm 5proz. Saccharoselösung.

x = zuges. ccm 5proz. d-Fruktoselösung	y = zuges. ccm 5proz. Saccharoselösung	verbrauchte ccm Kalkwasser
2,5	2,5	59,8
5,0	5,0	130,4
7,5	7,5	174,8
10,0	10,0	222,8
12,5	12,5	231,6
15,0	15,0	248,0

Tabelle IX.
50 ccm Pektinlösung + x ccm 5proz. d-Glukose- + y ccm 5proz. Saccharoselösung.

x = zuges. ccm 5proz. d-Glukoselösung	y = zuges. ccm 5proz. Saccharoselösung	verbrauchte ccm Kalkwasser
2,5	2,5	58,4
5,0	5,0	126,0
7,5	7,5	159,6
10,0	10,0	192,4
12,5	12,5	206,2
15,0	15,0	236,6

Das Eiweiß wird ohne Zweifel von Kalkhydrat ebenfalls peptisiert.

Interessant waren ferner die Untersuchungen, der kapillarchemischen Vorgänge, welche bei der Scheidesaturation einen entscheidenden Einfluß auf die Saftreinigung ausüben.

Wie eingangs erwähnt wurde, löscht sich das CaO in einem Überschuß von Wasser stets in der Form des kolloiden Kalkhydrates ab. Solange die gesättigte Kalkhydratlösung mit dem als Bodensubstanz vorhandenen Kalkhydrat in Kontakt bleibt, kommt es auch nach Jahren zu keiner Bildung von kristallinischem Kalkhydrat. Wie ich durch Messungen feststellen konnte, hat das Kalkhydrat im mikroskopisch sichtbaren Gebiete eine Teilchengröße von 3—10 μ.

Im Prinzip wurde festgestellt, in welchem Maße eine Farbstofflösung durch den Zusatz von kolloidem Kalkhydrat entfärbt wird, und daraus wurden dann Schlüsse auf die Adsorptionsfähigkeit des Kalkhydrates gezogen. Es wurden deshalb einer Methylenblaulösung entsprechende Mengen kolloider Kalkhydratlösung zugesetzt, wobei letztere bei einer Zimmertemperatur von 23° C als gesättigte Lösung bereitet wurde. Die Entfärbungs- und somit indirekt die Adsorptionskraft wurde durch kolorimetrische Messungen festgestellt.

Von den zahlreichen Versuchswerten seien in der Tabelle X nur einige angeführt.

Ohne Zweifel werden aber nicht nur die Farbstoffe und Nichtzuckerstoffe vom kolloiden Kalkhydrat adsorbiert, sondern auch der Invertzucker und vor allem die Saccharose selbst.

Es wurde bereits anderweitig erwähnt[4]), daß die Saccharose in adsorbiertem Zustande ihre optische Aktivität einbüßt und daß man aus dem Polarisationsabfall die Menge des adsorbierten Zuckers feststellen kann. Diese Methode wurde auch für die Feststellung der Adsorptionsfähigkeit des Kalkhydrates für Saccharose angewendet.

Es wurden jeweils 500 ccm einer 10proz. Saccharoselösung mit der entsprechenden Menge von Kalkhydrat versetzt, welches in der vorerwähnten Weise hergestellt wurde. Daneben wurde stets ein Blindversuch angestellt, bei welchem man der Saccharoselösung statt Kalkhydrat die gleiche Menge destillierten Wassers zusetzte. Die Lösungsgemische wurden mehrere Male durchgeschüttelt und 3 Stunden stehen gelassen.

In je 100 ccm der mit kolloidem Kalkhydrat versetzten Saccharoselösung (ebenso beim Blindversuch) wurde nach erfolgter Adsorption bei verschiedenen Temperaturen reines CO_2-Gas durchgeleitet, nachher schnell abfiltriert und das Filtrat polarisiert.

Tabelle X. Entfärbung von 50 ccm Methylenblaulösung durch kolloides Kalkhydrat.

Zusatz von gesättigter Kalkhydratlsg. in ccm	Temperaturen in ° C	Schütteldauer in Min.	Entfärbung in Proz.
10	23	5	14,1
10	50	5	14,8
10	80	5	15,5
10	23	10	15,8
10	50	10	16,4
10	80	10	18,0
10	23	20	17,1
10	50	20	18,5
10	80	20	19,2
10	23	30	17,7
10	50	30	19,0
10	80	30	19,7
20	23	10	27,3
20	50	10	28,1
20	80	10	28,8
20	23	20	26,7
20	50	20	28,8
20	80	20	29,4
20	23	30	27,9
20	50	30	29,1
20	80	30	30,4
40	23	10	37,0
40	50	10	37,6
40	80	10	38,8
40	23	20	37,9
40	50	20	38,3
40	80	20	39,1
40	23	30	38,0
40	50	30	38,5
40	80	30	38,9

Bei einzelnen Versuchsreihen wurde auch die Geschwindigkeit der CO_2-Zufuhr variiert.

Tabelle XI.
Polarisationsabfall einer d-Fruktose-Lösung bei Zusatz von Kalkhydrat und Einleitung von CO_2.

Zusatz von Kalkhydratlösung in Proz.	Einleitung von CO_2-Gas cbm/min	Temperaturen in ° C	Zuckerverlust (errechnet aus dem Polarisationsabfall)
5	0,001	80	0,04 Proz.
5	0,01	80	0,083 „
5	0,1	80	0,32 „
5	0,5	80	0,31 „
10	0,001	80	0,028 „
10	0,01	80	0,087 „
10	0,1	80	0,35 „
20	0,01	80	0,27 „
20	0,1	80	0,49 „
50	0,1	80	0,64 „

Aus der Tabelle XI ist ersichtlich, daß bei geringeren Kalkzusätzen und schnellerer Gaseinleitung die Zuckerverluste ziemlich schnell

[4]) Mata Prasad, Dasharath Lal Shrivastava und Rafghunath Sahai Gupta, Kolloid-Z. **37**, 101 (1925).

ansteigen. Bei höheren Kalkzusätzen steigen die Zuckerverluste wohl auch an, jedoch lange nicht in jenem Ausmaße, wie man dies eigentlich erwarten sollte. Auch die Abhängigkeit der Zuckerverluste vom Temperaturanstieg ist festgestellt worden, doch ist auch hier der Anstieg der Verluste nicht allzu hoch; wegen Platzmangel mußte ich von der Veröffentlichung dieser Werte absehen. Bei allzu rascher Gaszufuhr kann man eher eine Verringerung der Zuckerverluste feststellen als deren Ansteigen. Wahrscheinlich dürfte dies damit zusammenhängen, daß die Bildung des Kalziumkarbonates dann ungemein schnell erfolgt, dieses aber dadurch weniger porös ist; es kommt zu einem „Ultraporositätsabfall", bei welchem wohl die kleineren Moleküle adsorbiert werden, nicht aber die relativ großen d-Fruktose-Moleküle. Letztere Erscheinung ist auch bei der Verwendung von d-Glukose und Saccharose zu beobachten.

Tabelle XII.

Polarisationsabfall einer d-Glukose-Lösung bei Zusatz von Kalkhydrat und Einleitung von CO_2 (Versuchstemperatur 80° C).

Zusatz von Kalkhydratlösung in Proz.	Einleitung von CO_2-Gas cbm/min	Zuckerverlust (errechnet aus dem Polarisationsabfall)
5	0,001	0,052 Proz.
5	0,01	0,096 „
5	0,1	0,41 „
5	0,5	0,20 „
10	0,001	0,041 „
10	0,01	0,096 „
10	0,1	0,42 „
20	0,01	0,41 „
20	0,1	0,58 „
50	0,1	0,72 „

Wie sich bereits E. Gundermann[5]) zusammenfassend äußerte, kann man derzeit über die Adsorption durch kohlensauren Kalk keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen, und man wird sich auch weiterhin mit dem empirischen Erfahrungssatz behelfen müssen, daß Säfte, die mit größeren Kalkmengen gereinigt sind, weniger lösliche Kalksalze organischer Säuren und weniger Farbstoffe enthalten, doch steht eine Tatsache fest, daß die erhöhte Kalkzugabe keine im gleichen Ausmaße ansteigende Saccharoseadsorption im Gefolge hat.

[5]) E. Gundermann, Kolloid-Z. **80**, 376 (1937).

Tabelle XIII.

Polarisationsabfall einer Saccharoselösung bei Zusatz von Kalkhydrat und Einleitung von CO_2-Gas (Versuchstemperatur 80° C).

Zusatz von Kalkhydratlösung in Proz.	Einleitung von CO_2-Gas cbm/min	Zuckerverlust (errechnet aus dem Polarisationsabfall)
5	0,001	0,034 Proz.
5	0,01	0,059 „
5	0,1	0,056 „
5	0,5	0,014 „
10	0,001	0,027 „
10	0,01	0,053 „
10	0,1	0,25 „
20	0,01	0,15 „
20	0,1	0,21 „
50	0,1	0,37 „

Zusammenfassung:

Es wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit des kolloiden Kalkhydrates in die kristallinische Form bei Anwesenheit von katalytisch wirkenden „Erregern" und verschiedenen Zuckerarten bestimmt; letztere beeinflussen diese antagonistisch. Dasselbe ist bei der Kalkfällung des pektinsaueren Salzes der Fall. Weiter wurde die Adsorptionskraft des frisch gefällten $CaCO_3$ in Zuckerlösungen gemessen.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Thiele, E. W.-Whiting (Ind.), **Verhältnis zwischen katalytischer Aktivität und Teilchengröße.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 916, 1939.)

Für körnige Katalysatoren werden unter Zugrundelegung vernünftiger Annahmen mathematische Ableitungen gegeben, wonach unterhalb einer gewissen Teilchengröße die Aktivität eines porösen Katalysators der anwesenden Menge entspricht. Bei wesentlich größeren Teilchen hängt die Aktivität von der gesamten Außenfläche der Körner ab. Pr.

Warren, T. E., K. W. Bowles und R. E. Gilmore-Ottawa, **Mehrfach-Tests für Katalysatoren bei der Kohleverflüssigung.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 415, 1939.)

In einem Autoklaven werden die zu untersuchenden Kohlepulver in einer Säule übereinander angeordneter Glasschalen bei 445° und 204 Atm. mit H_2 bespült. Als Katalysatoren werden Zinnoxyd, Zinnoxalat und Ammonmolybdat zugesetzt, bei einigen Versuchen auch ein flüssiges Destillationsprodukt als Befeuchter ("vehicle"). — Zusätze von > 5 Proz. des Katalysators sind zwecklos; 0,01 Proz. SnO besorgt die Entwicklung der 900fachen Menge des Eigengewichts an flüchtiger Substanz. Vermutlich liegen etwa zwischen 0,1 und 1 Proz. die optimalen Mengen der Katalysatorzusätze. Bei kleinen Konzentrationen

der katalysierenden Substanz wird diese durch Zusatz des "vehicle" wirksamer, bei größeren wird dadurch die Wirksamkeit schwach gehemmt. Bei Ammonmolybdat wird die Wirksamkeit dadurch erhöht, daß man diesen Katalysator in Abwesenheit von C vorher reduziert. — Die beschriebene Versuchsanordnung soll für ähnlich gelagerte Untersuchungen von Vorteil sein und auf einfache Art Einblick in die Reaktionsfähigkeit von Katalysatoren gestatten. Pr.

Feitknecht, W.-Basel, **Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Adsorption.** (Angew. Chem. **51**, 308, 1938.)

Höhere Alkohole und Saccharide werden infolge der zwischen Hydroxylgruppen wirkenden starken van der Waals'schen Kräfte von blauem Kobalthydroxyd adsorbiert und hindern das Umkristallisieren zum stabileren rosafarbigen. Adsorption von Glukose verhindert die Autooxydation des rosafarbenen Kobalthydroxyds. Glukose verhindert selbst in stark alkalischen Lösungen den Übergang des Kadmiumsulfats in das Hydroxyd. Durch solche Adsorptionswirkungen kann man bei topochemischen Reaktionen instabile Zwischenstufen festhalten. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Klarmann, H., und J. Mühlenpfordt, **Über den Elektronendurchtritt durch dünne Isolatorschichten.** (Z. Elektrochem. **44**, 603, 1938.)

Polierte Silberstreifen wurden in dünne Lösungen von Zaponlack, Schellack oder Phenolharzlack getaucht, so daß nach dem Trocknen Schichten von 1 bis 2 μ zurückblieben. Benutzte man das lackierte Silber als Kathode in einer $CuSO_4$-Lösung, so bildeten sich wahllos verteilte Kupferpilze. Sie zeigen Löcher in der Lackschicht an, die unter der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen. — Hg als Gegenelektrode aufgetragen, dringt nicht in die Poren ein, wohl aber aufgedampftes Ag. R. E. Lg.

Hauser, E. A., **Alsifilm.** (Paper Trade J. **109**, Nr. 3, 31, 1939.)

Ein Film, der aus einem Bentonitgel durch hohen Druck und hohe Temperatur erzeugt ist (also ein Aluminiumsilikatfilm). Die große Beständigkeit gegen Wasser und andere Flüssigkeiten wird hervorgehoben. In Mischung mit TiO_2 kann man einen ungewöhnlich hohen Glanz erzielen. Einlagerung von Asbest- oder anderen Fasern kann vorgenommen werden, um die Brüchigkeit des Films zu vermindern. R. E. Lg.

Payne, H. F.-Stannford (Conn.), **Die Permeabilität organischer Flächenüberzüge für Feuchtigkeit. Die Verwendung von Glasgewebe bei Messungen der Permeabilität und Adsorption.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 453, 1939.)

Glasgewebe („Fiberglas Cloth Nr. 01—175" der Owens-Corning Fiberglas Corp., Toledo, Ohio) ist dem Pergamentpapier „Patapar" für derartige Versuche überlegen. Das Glasgewebe läßt sich doppelseitig mit Filmen überziehen. Beim Papier können bei gewissen filmbildenden Stoffen Störungen auftreten infolge von Volumenänderungen und Wiederaufnahme von Feuchtigkeit, da das Papier nur einseitig belegt werden kann. Messungen der Feuchtigkeitsaufnahme auf mikroskopischen Objektträgern und auf Glasgewebe ergeben dieselben Werte. Die optimalen Temperatur-Zeit-Bedingungen für die Filmbildung lassen sich bei Verwendung von Glasgewebe als Unterlage ausgezeichnet ermitteln. Entsprechende Versuche mit Alkohol waren ebenso erfolgreich. Pr.

de Boer, J. H., C. Hamaker und E. J. W. Verwey, **Die elektrische Abscheidung einer dünnen Schicht gepulverter Stoffe.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 662, 1939.)

Die in einer Kugelmühle auf Teilchen von wenigen μ gebrachten Stoffe (z. B. Al_2O_3) werden in einer polaren organischen Flüssigkeit (z. B. Methanol) suspendiert und auf einer metallischen oder einer anderen elektrisch leitenden Fläche kataphoretisch niedergeschlagen. Die Spannung beträgt einige hundert Volt. Die Haftfähigkeit ist gut. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Scheibe, G.-München, **Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften polymerer Farbstoffe.** (Angew. Chem. **52**, 631, 1939.)

Es gibt Polymethinfarbstoffe, die bei sehr großer Verdünnung monomolekulare Ionen sind. Bei steigender Konzentration entstehen erst Doppel-, dann Riesenmoleküle. Das ist reversibel. Damit ändert sich das Absorptionsspektrum ganz wesentlich. Das Beersche Gesetz gilt hier nicht mehr.

Die an sich wichtigen strukturchemischen Feststellungen über den Aufbau zu den Polymeren entzieht sich an dieser Stelle der Wiedergabe. Angedeutet sei nur, daß die N-Atome des einen Moleküls sich an die Methinkohlenstoffe des andern anlagern.

Bei der Adsorption des Farbstoffs an eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche lagern sich die N-Ionen des Farbstoffs an die K-Ionen der Glimmeroberfläche unter Neutralisation der Ladungen. Beim Spalten des Glimmers ist von den hexagonal angeordneten K-Ionen abwechselnd je eines zu der einen, je eines zu der anderen Spaltfläche gegangen. Damit entstehende regelmäßige Lücken schaffen einen Abstand der K-Ionen, welcher dem Abstand der N-Ionen im Farbstoffmolekül fast genau entspricht. Die ebenen Moleküle werden dadurch außerdem in eine für die Polymerisation günstige Lage gebracht. Aus einer monomolekularen Lösung polymerisiert der Farbstoff bei der Adsorption auf dem Glimmer dermaßen, daß sich das Absorptionsspektrum ähnlich wie bei einer Konzentrierung der Lösung verschiebt. Kleine Unterschiede sind durch eine elektrostatische Reckung bedingt. R. E. Lg.

Neurath, H., und A. M. Saum, **Die Diffusion von Tabakmosaik-Virusprotein in wässeriger Lösung.** (J. biol. Chem. **126**, 435, 1938.)

Das nach Stanley gereinigte Virus wurde in 0,1 m Phosphatpuffer von p_H 6,8 gelöst und gegen den gleichen Puffer durch Cellophan dialysiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit spricht für ein Molekulargewicht über 59 Millionen. Es sind aber auch Anteile über 64 Millionen vorhanden. Die von Erikson-Quensel und Svedberg (1936) angegebene Zahl (17 Millionen) ist zu niedrig. R. E. Lg.

Krüger, F., **Über die Farbe und Natur der Lösungen des Natriums in flüssigem Ammoniak.** (Ann. Physik [5] **33**, 265, 1938.)

In den ersten 2 Minuten (bei Zusatz von Schutzkolloiden wie Kolophonium oder Gelatine) auch länger ist das Na kolloid verteilt. Es geht dann in größere NaOH-Teilchen über. R. E. Lg.

Edsall, J. T., J. P. Greenstein und J. Mehl, **Denaturierung des Myosins.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 1613, 1939.)

Aufhebung der Asymmetrie des Moleküls, von der seine Strömungsdoppelbrechung abhängt, wird auch durch milde Denaturierungsmittel vermindert. Die Chloride des Ca, Mg und Li zerstören sie, ohne die HS-Gruppen zu beeinflussen. Die titrierbaren HS-Gruppen vermehren sich dagegen beim Lösen des Myosins in konzentrierter Harnstoff- oder Guanidinhydrochloridlösung. R. E. Lg.

Robinson, C., und J. W. Selby, **Die Aggregation von Farbstoffen in verdünnten Lösungen.** (Trans. Faraday Soc. **33**, 780, 1939.)

Bei starker Verdünnung zerfallen die Farbstoffaggregate. Osmotischer Druck und Leitfähigkeit nehmen zu. R. E. Lg.

Kausche, G. A., **Über die Charakterisierung von pflanzlichen Virussolen mit kolloidem Gold.** (Naturwiss. **26**, 445, 1938.)

Ebenso wie andere Eiweißkörper zeigen auch hochgereinigte Virussole aus Tabakmosaik und Kartoffel-X eine Schutzwirkung für die Flockung von Au-Solen im Sinne von Zsigmondy. Es sind aber [wegen der großen Molekülgröße] höhere Konzentrationen dazu nötig. Bei unvollkommener Reinigung wird die Schutzwirkung durch die Flockungswirkung der Verunreinigungen abgeschwächt. R. E. Lg.

Kappler, E.-München, **Die Brownsche Molekularbewegung.** (Naturwiss. **27**, 649 u. 665, 1939.)

Die Arbeit gibt in sehr anschaulicher Darstellung und zugleich in mathematischer Strenge eine Ableitung der Grundtatsachen und -gesetze der Brownschen Bewegung (BB). An Hand eines einfachen Modells führt Verf. die Zerlegung der Gesamtwirkung der thermodynamischen Impulse der Moleküle durch in eine der jeweiligen Bewegungsrichtung des Teilchens entgegengerichtete bremsende Kraft, die eine geschwindigkeitsproportionale Reibungskraft bedeutet, und in eine in der Richtung rasch wechselnde unsystematische Kraft, welche die BB des Teilchens bewirkt. Betrachtet man diesen Vorgang thermodynamisch, so ist die BB der Ausdruck der Tatsache, daß das suspendierte Teilchen im thermischen Gleichgewicht mit den umgebenden Gasmolekülen steht, da nach dem Gleichverteilungsgesetz die mittlere kinetische Energie eines „Moleküls" unabhängig von seiner Masse für alle Moleküle eines im Temperaturgleichgewicht stehenden Volumens gleich sein müssen. Neben der freien BB sind zwei erweiterte Fälle von besonderer Bedeutung: die BB mit stetiger äußerer Kraft und die BB mit elastischer Kraft. Der erstere Fall betrifft z. B. ein suspendiertes Teilchen im Schwerefeld; es ergibt sich hier eine zusätzliche, im Mittel gleichförmige Bewegung nach unten, wobei aber auch kurzzeitige Bewegungen nach oben mit einem Gewinn des Teilchens an potentieller Energie vorkommen können. Diese Bewegung läßt sich nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen analysieren: man kann nach der Wahrscheinlichkeit fragen, daß ein Teilchen sich gerade in einer bestimmten Höhe befindet. Die Durchführung dieser Rechnung führt auf die barometrische Höhenformel für die Teilchenzahl in der Volumeinheit. Diese Beziehung ist in der bekannten sehr exakten experimentellen Untersuchung von Perrin an Gummigutt-Teilchen bestätigt worden. — Die BB mit elastischer Kraft ist der allgemeine Fall, der für alle Meßinstrumente mit Direktionskraft gilt, wenn ihre Meßsysteme so empfindlich werden, daß sie anfangen, BB zu zeigen, d. h. eine ständige unregelmäßige Nullpunktsunruhe aufzuweisen. Verf. untersucht diesen Fall an Hand des Beispiels der Drehwaage sehr eingehend und exemplifiziert auch auf andere Meßgeräte (Galvanometer u. a.). Zu betonen ist, worauf auch Verf. ausdrücklich hinweist, daß diese zunehmende Nullpunktsunruhe keine prinzipielle Schranke der Empfindlichkeit darstellt, da sie durch entsprechende Verlängerung der Meßzeit bzw. Vermehrung der Zahl der Einzelablesungen beliebig genau eliminiert werden kann. — Besonders reizvoll sind die Überlegungen, die Verf. anstellt zur Frage der BB im Hochvakuum. Hier müßte, da ja alle stoßenden Teilchen fehlen, schließlich die BB aufhören. Dies würde aber bedeuten, daß das Teilchen sein Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung verlieren würde, denn die BB ist ja der Ausdruck für das ständige dynamische Neueinspielen dieses thermischen Gleichgewichtes. Im Vakuum übernimmt nun die Strahlung den Wärmeaustausch, und es tritt an die Stelle der statistischen Schwankungen der Zahl der stoßenden Teilchen die der auftreffenden Strahlenquanten, die ebenfalls Bewegungsantriebe (Strahlungsdruck!), d. h. BB auslösen.

H. Schfr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Coolidge, T. B.-Durham (N. C.), **Ein einfacher Kataphoreseapparat.** (J. biol. Chemistry **127**, 551, 1939.)

Ein langes, grades, vertikal stehendes Glasrohr mit Anschluß beiderseits an Ag/AgCl-Elektroden wird mit der biologischen Probe gefüllt, die sich zwischen zwei Pufferfüllungen befindet, deren untere einen Stärkezusatz enthält. Man gelangt zu einer guten (etwa 70 proz.) Aufspaltung verschiedener, sich im Spannungsfeld ähnlich verhaltender Substanzen (Oxyhämoglobin—Sulfhämoglobin, Serumalbumin—Protoplasma) bei Versuchen von 6—11 Stdn. Dauer und unter Spannungen von 200—500 Volt. Pr.

Hixon, R. M., und V. D. Martin-Ames (Iowa), **Ein Elektrodialysator für Stärke.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 395, 1939.)

Der Apparat mit 1,5 Liter Fassungsvermögen für den Elektrolyten und sehr schmalen Endkammern lehnt sich an die von Löddesöl (J. Amer. Soc. Agron. **20**, 36, 1928) abgeänderte Form nach Wo. Pauli an. Ein kleines Volumen der Endkammern erlaubt die Erfassung der sehr geringen, in der Stärke vorhandenen Elektrolytmengen, während der Querschnitt groß ist, so daß man mit großen Platinelektroden eine hohe Stromkapazität verwenden kann, die bei der geringen Leitfähigkeit erforderlich ist. Die maximalen Belastungen betragen einerseits 0,1 Amp., anderseits 500 Volt. Pr.

Stein, W. H., C. Niemann und M. Bergmann, **Die quantitative Bestimmung von Aminosäuren.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 1703, 1938.)

Fraktionierte Fällung: Prolin mit Rhodanilinsäure, Alanin, Glyzin und Leuzin mit Dioxypuridinsäure, Thyrosin mit Dioxanilinsäure. R. E. Lg.

Strain, H. H.-Stanford University, **Über die Kombination der elektrophoretischen und der chromatographischen Adsorptions-Methode.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 1292, 1939.)

Durch diese Kombination gelangt man zu breiten, gleichmäßigen Adsorptionsbanden von meist verschiedener Färbung. Die Abgrenzung der Zonen ist scharf. Es haben sich noch keine Substanzen gezeigt, die sich nur auf dem einen der genannten Wege isolieren ließen. Man kann die Säule des Adsorbens in üblicher Weise ausstoßen und unterteilen oder aber die verschiedenen gesuchten Substanzen durch stufenweises Lösen und Perkolieren gewinnen. Meist kommt eine starke Elektroosmose zustande, wenn man die Säule des Adsorbens mit zwischengeschalteter Watte oben und unten mit Elektroden belegt und Spannung anschaltet; es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, die Kathode oben vorzusehen. Pr.

Stuckert, L., **Über die Porigkeit technischer Emails.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 453, 1939.)

Zum Nachweis von Poren in der Emailschicht der Außenwand größerer Stahlgefäße wurde ein Überzug mit Gelatinegallerte gemacht, die einen Elektrolyten und Phenolphthalein enthielt. Dann Stromdurchsendung. R. E. Lg.

Loeser, G., **Einige Untersuchungen zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit mit Hilfe von Transparentfolien.** (Z. Instrumentenkunde **57**, 389, 1937.)

Bei 100 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit wurden die folgenden Dehnungen (quer zur Gußrichtung) festgestellt: Folien aus Viskose 9,82 Proz., wetterfeste Viskose (lackiert) 9,43, Kupferoxyd 9,82, eine andere Viskose 6,28, Gelatine 6,15, Azetat 2,21, Haar 2,45 Proz. Ein Hygrometer aus Haar und Viskosefolie zeigte die stärksten Ausschläge an.

Über die Durchlässigkeit der Folien für Luft und andere Gase sind die Angaben im Schrifttum sehr verschieden. Im Anschluß an H. Bongards (1934) wird angenommen, daß meist einige kleine Poren als Gießfehler vorhanden sind.

Die Farbänderungen einer mit Kobaltchlorür getränkten Cellophanfolie kann höchstens Luftfeuchtigkeiten zwischen 30 und 80 Proz. erkennen lassen. Das von E. Schweitzer (1933) vorgeschlagene Verfahren der Bestimmung der Änderung des Absorptionsvermögens im UV. ist für die Meteorologie zu umständlich. [Dazu kommt, daß das vom UV. erzeugte Ozon sehr stark UV. absorbiert. Ref.] — Eine Mischung von gleichen Teilen Kobaltchlorür und Kupferchlorid gibt erheblich stärkere Farbumschläge als Kobaltchlorür allein. Jedoch ist dieser, vom Ref. angeregte Teil der Untersuchung nicht zahlenmäßig durchgeführt worden. R. E. Lg.

Williams, R. C.-Columbus (Ohio), **Elektroabscheidung von Schmiermitteln aus wässerigen Dispersionen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 725, 1939.)

Beim Ziehen feiner Drähte durch eine Wolfram-Karbid-Düse kann man die Schmierwirkung von Na-Oleat-Seife mit oder ohne Zusatz von Bienenwachs wesentlich verbessern, wenn man auf eine kurze Strecke den Draht durch eine mit der Dispersion gefüllte Kammer laufen läßt, wobei der Draht als Anode gegen eine stationäre Kohlenstoffkathode geschaltet ist. Der Zug auf den Draht ist bei $p_H = 9$ und 15 bis 30 Volt fast auf die Hälfte herabgesetzt gegenüber den Werten im stromlosen Zustand. Bei Na-stearat tritt der Effekt erst bei ca. 75° C auf. Die gute Wirkung der Elektroabscheidung scheint auf der Bildung einer Schwermetallseife zu beruhen. Man kann bei beträchtlichen Ziehgeschwindigkeiten arbeiten, da sich die gute Wirkung der Elektroabscheidung schon in 0,1 Sek. zeigt. Pr.

Derr, R. B., und C. B. Willmore - New Kensington (Penns.), **Die Entwässerung organischer Flüssigkeiten mit aktivem Aluminiumoxyd.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 866, 1939.)

Bei der Trocknung verschiedener Flüssigkeiten ist die Menge des vom Trockenmittel aufgenommenen Wassers bis zu dem Punkte, daß eine völlige Trocknung nicht mehr erfolgt, von der Natur der behandelten Flüssigkeit abhängig. Bei Äthylazetat wurde 2,5 Gew.-Proz. H_2O (bezogen auf Al_2O_3) aufgenommen, gleichgültig ob 1 oder 5 Proz. H_2O im Äthylazetat zugegen war, ehe im Filtrat eine Spur Feuchtigkeit erschien. Eine Wasseraufnahme erfolgte nur bis zu 3,5 Gew.-Proz. maximal in Anwesenheit von 1 Proz. Wasser im Äthylazetat, während bis zu 7 Gew.-Proz. Wasser aufgenommen wurden, wenn 5 Proz. Wasser im Äthylazetat vorlag. Butylazetat, das mit 0,9 Proz. Wasser gesättigt ist, wird vollständig entwässert bis zu einer Anreicherung von 3,7 Gew.-Proz. Wasser im Al_2O_3. In technischem Pyridin von 3,35 Proz. Wassergehalt ließ dieser sich bis auf 0,03 Proz. herabdrücken, wobei eine Sättigung des Al_2O_3 bei 6,8 Gew.-Proz. Wasser festgestellt wurde. An Wasser gesättigtes Benzin enthält nur 0,0048 Proz. Eine völlige Entwässerung gelang mit 1800 Liter Benzin pro kg Al_2O_3; dieses zeigte dann 7,4 Gew.-Proz. Wassergehalt; eine partielle Entwässerung gelang noch bei weiterem Durchgang von 1120 Liter Benzin, wobei der endgültige Sättigungsgrad des Al_2O_3 an Wasser 9,6 Gew.-Proz. ausmachte. Die Durchflußgeschwindigkeit war groß, sie betrug 800 Liter/Stunde für das kg Al_2O_3. Floß das partiell entwässerte Benzin über frisches Al_2O_3, so wurden noch 2600 Liter je kg Al_2O_3 völlig entwässert, und der Feuchtigkeitsgehalt des Trockenmittels stieg dabei bis 7,9 Gew.-Proz. — Genaue Angaben über einen für solche Versuche geeigneten Trockenapparat und über die Methodik der Regeneration des Trockenmittels werden angegeben. Pr.

Hirst, L. L., C. O. Hawk, G. C. Sprunk, P. L. Golden, I. I. Pinkel, R. L. Boyer, J. R. Schaeffer, R. H. Kallenberger, H. A. Hamilton und H. H. Storch-Pittsburgh, **Hydrierung der Pittsburgher Saumkohle („seam coal") bis zur flüssigen Phase.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 869, 1939.)

Der umfassende Bericht bezieht sich auf die quantitative Untersuchung der Hydrierung unter kontinuierlichen Versuchsbedingungen bei Veränderung der Temperatur, der Kontaktdauer, der Rührung und des Druckes. Für die Kohle aus Bruceton (Penna.) waren die optimalen Bedingungen zur Erzeugung von Mittelöl unter völliger Rückgewinnung des zur Pastenherstellung erforderlichen Ölschlammes: 440°, 200 bis 300 Atm. Druck während $2^3/_4$ Stunden und die Zirkulation von 28,3 Liter H_2/Stunde (berechnet für 20°, 760 mm Hg); bei einem Durchgang durch den Konverter fallen dann 66 Proz. Mittelöl und 20—25 Proz. gasförmige Kohlenwasserstoffe (CH_4 bis C_4H_{10}) an. Der Verlust besteht in reaktionsunfähigen Kohlebestandteilen und in O_2, N_2 und S, die zu H_2O, NH_3 und H_2S reduziert werden. Das Mittelöl enthält 3—5 Proz. an Teerbasen und 15—18 Proz. an Teersäuren. Das übrig bleibende Neutralöl zeigt die Zusammensetzung: 6—8 Proz. Olefine, 67—70 Proz. Aromate und 22—27 Proz. gesättigte Kohlenwasserstoffe. Pr.

Rossmann, E., K. Weise und A. Schubbe, **Bestimmung der Haftfestigkeit von Anstrichen.** (Farben-Ztg. **43**, 1247 u. 1293, 1938.)

Die Haftfestigkeit wird sowohl bestimmt durch van der Waals-Kräfte (Größe, Form, Lage und Konzentration der Moleküle in der Grenzschicht) wie durch Coulomb-Kräfte (Polarität der Grenzflächenmoleküle). Der Physikochemiker kann denken: Die Haftfähigkeit des noch flüssigen und des daraus entstandenen festen Films kann fast gleich sein. Wird vom flüssigen Film die Hauptsache abgewischt, so bleibt noch eine monomolekulare Adsorptionsschicht zurück. Der Techniker muß anders denken. Der flüssige Film besitzt für ihn keine Haftfähigkeit. Und der feste Film besitzt nur Haftfähigkeit nach Maßgabe seiner Filmfestigkeit.

Die bisherigen Meßverfahren haben sich nicht bewährt. H. A. Gardner hatte Seidengarne in den noch flüssigen Film eingebettet. Er braucht dazu zu dicke Lagen. Verworfen wird auch die Ritzmethode von V. A. Blom, die Erichson-Maschine, das Abschaben nach F. J. Peters. K. O. Schmidt's Verfahren (1931), der Holzblöckchen aufklebt und abzieht, leidet darunter, daß das Klebemittel den Anstrichfilm ändert.

Die zur Abhebung des Films notwendige Kraft muß kleiner sein als die Reißfestigkeit, damit kein Spalten des Films eintritt. Der Film ist dann leicht abziehbar, wenn die Reißfestigkeit bedeutend größer ist als die Haftfestigkeit. Ist die Haftfestigkeit nur um wenig kleiner als die Reißfestigkeit, so reißt der Film leicht unter Knickbildung.

Es wird ein Apparat gebaut, bei dem ein Flüssigkeitskeil von Hg zwischen Anstrichfilm und Unterlage (unter Vermittlung einer Goldfolie) gepreßt und der dazu notwendige Druck gemessen wird. Das Verfahren läßt auch den Einfluß der Rauhigkeit der Unterlage erkennen. Es gibt Anstrichfilme, die auf glatter Unterlage fast so gut wie auf rauher haften (meist weiche Filme). Andere (meist harte) haften auf rauher Unterlage viel besser. Die mechanische Verankerung kann sie fast untrennbar machen. [Das Verfahren mit dem Flüssigkeitskeil erinnert an das Zwischenschieben von Seifenlösung zwischen Öl und Unterlage. Ref.] R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Riehl, N., **Untersuchungen an natürlicher luminiszierender Zinkblende.** (Fundam. Radiolog. **4**, 3, 1939.)

Die Luminiszenz der aus Tsumeb stammenden Kristalle ist vorhanden, weil sie ungemein rein sind. Sie entstanden bei einer Temperatur unter 200° C vor den mit Fe stark verunreinigten Nachbarkristallen. Es ist bemerkenswert, daß in den Jahrmillionen trotz inniger Durchwachsung mit dem Mischerz keine Diffusion aus diesem in die zuerst gebildeten Kristalle stattgefunden hat. Riehl berichtet über die Diffusionen, die bei höheren Temperaturen möglich sind. Hieraus und aus Beobachtungen von C. Bosch an sehr langsam gebildetem Zinksulfid ergibt sich ferner, daß das in der Technik übliche Glühen zur Entstehung der luminiszierenden Kristalle grundsätzlich nicht notwendig ist. R. E. Lg.

Riehl, N., **Fortschritte auf dem Gebiete der Luminiszenz fester Stoffe.** (Angew. Chem. **51**, 300, 1938.)

Bei Gasen ist Diffusion durch Gitter bekannt: H in Alkalihalogeniden und Gläsern, Emanation durch Kristalle von Fettsäuresalzen, Zinksulfid usw. Nun zeigt es sich bei diesen Untersuchungen, daß auch die Fremdatome im Gitter zu wandern vermögen, obgleich ihnen das Gitter noch keinen beobachtbaren Platz anweist. Wenn solches bisher auch nur durch Luminiszenz und Radioaktivität nachweisbar war, so ist es doch wahrscheinlich, daß auch in zahllosen anderen Fällen damit zu rechnen ist, und daß z. B. die Festigkeitseigenschaften dadurch beeinflußbar sind. R. E. Lg.

American Astronom. Assoc., **Photographische Untersuchung der Venus-Atmosphäre.** (Science **89**, 6, 1939.)

Die außerordentlich große Helligkeit wird auf Staub in der Atmosphäre zurückgeführt. Wasserdampf fehlt. R. E. Lg.

Lambrecht, N., **Interstellare Materie.** (Naturwiss. **25**, 631, 1937.)

Das Absorbierende in den dunkeln Wolken im Weltall kann nicht aus Gasen bestehen, weil dazu eine so hohe Dichte notwendig wäre, daß eine Gravitationswirkung auf die Sterne zustande kommen müßte. Ist die gleiche Menge Materie in Form kolloider Teilchen vorhanden, so nimmt die Absorption um das Millionenfache zu. Das optische Verhalten macht es wahrscheinlich, daß es sich in der Hauptsache um metallische (leitende) Teilchen handelt. Das Vorherrschen eines bestimmten Elementes, z. B. das von Palén angenommene Eisen, ist unwahrscheinlich. Größere, meteoritenähnliche Massen treten mengenmäßig sehr stark zurück gegenüber den 10 bis 100 mμ großen. R. E. Lg.

Hadjioloff, A., **Rhythmische Wandauskristallisation und Sedimentation von Fettfarbstoffen und Lipoiden aus ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln.** (Naturwiss. **25**, 763, 1937.)

Daß die an sich bekannten rhythmischen Kristallisationen durch viele weitere Beispiele ergänzt werden könnten, war zu erwarten. Den übersättigten und kolloiden Lösungen wird die Fähigkeit ohne weitere Begründung abgestritten.

Bei der mikroskopischen Betrachtung der Oberfläche solcher Lösungen, die in hohlgeschliffenen Objektträgern eintrocknen, sieht man eine Wellenbewegung. Rhythmisch treten auch Tröpfchen an der Oberfläche auf. Daraus entstehen die Kristalle, die dann wachsen bis zu einer gewissen Größe. R. E. Lg.

Schoon, Th., **Röntgenuntersuchungen an natürlichen Kohlen.** (Angew. Chem. **51**, 608, 1938.)

In Glanzkohlen liegen die C-Atome in einzelnen Schichten in graphitischer Flächengitteranordnung. An diese sind organische Verbindungen adsorbiert. Die Halbwertsbreite der Interferenzen sinkt rasch mit steigendem Inkohlungsgrad. R. E. Lg.

Schleede, A., B. Meppen und O. B. Jörgensen, **Zur Frage der Zitronensäurelöslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten).** (Angew. Chem. **52**, 316, 1939.)

Das von P. Wagner für die Bestimmung von Thomasmehl angegebene Verfahren darf nicht kritiklos auf andere Phosphate übertragen werden. 2 Proz. Zitronensäure löst chemisch reine Hydroxyl- und

Fluorapatite anfangs rasch. Dann kommt die Auflösung fast zum Stillstand. Die Endkonzentration der Lösung an P_2O_5 ist abhängig von der Korngröße. Es scheint, daß für jede Konzentration ein bestimmter neuer, im Gleichgewicht mit der Lösung stehender Bodenkörper auftritt, der den Apatit umhüllt und gegen weitere Auflösung schützt. Geringe Mengen F-Ionen setzen die Löslichkeit von Hydroxylapatit fast auf die eines oberflächengleichen Fluorapatits herab. R. E. Lg.

Strömgren, B., **Die Materie im interstellaren Raum.** (Angew. Chem. **52**, 451, 1939.)

Es gibt im Milchstraßensystem wolkenartige Materieverdichtungen, in denen die Teilchen etwa 1 μ Größe haben. Die Masse der hier angesammelten kolloiden Materie, in der neben Ca auch Na, Ti und einige andere Elemente nachgewiesen ist, ist größer als die Masse der Sterne zusammen. Wir stehen noch am Anfang der Zusammenballung der Materie zu Sternen. R. E. Lg.

Murawski, H., **Rosettenförmige Ausbildung von Säulenteilen im Basalt des Breiten Berges bei Striegau in Schlesien.** (Z. Mineral. Abt. A **1938**, 364.)

Ebenso wie die Säulenbildung selbst ist auch die Ausbildung der zuweilen an deren Köpfen entstehende radiale Sprungbildung abhängig von der Schnelligkeit der Abkühlung. Als Modell dient die von A. Schwarz (Senckenbergiana **14**, 300, 1932) angegebene Schrumpfung und Rißbildung in einem dickeren Tuschetropfen beim Eintrocknen. R. E. Lg.

Goemann, H. B., **Entgasungs-Kuppen auf den Sedimenten der Niederweser.** (Natur u. Volk **69**, 508, 1939.)

Auf dem Sediment bildet sich ein papierähnlicher Diatomeen-Rasen. Wird durch steigendes Grundwasser das in den tieferen Schichten gebildete Sumpfgas hochgetrieben, so kann dieses durch den Belag nicht entweichen. Es bilden sich uhrglasähnliche gasgefüllte Kuppen. [Die Verhältnisse sind ganz ähnliche wie bei den osmotischen Blasen der photographischen Papiere. Auch hier ist die oberflächliche Abdichtung bedeutsam. Ref.] R. E. Lg.

Keppeler, G., und G. Wurth Kriegel-Hannover, **Beitrag zur Kennzeichnung der mineralogischen Bestandteile keramisch wichtiger Tone.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 435, 449, 463, 472, 479, 487 u. 507, 1939.)

Entwässerung bei steigender und Wiederwässerung bei fallender Temperatur. Von 14 Tonen waren nur 4 frei von Bentonit. Manche Erscheinungen sind diesem kolloiden Bestandteil zuzuschreiben, für die man bisher sogenannte Allophanoide verantwortlich machte. R. E. Lg.

Düll, B., und T. Düll-Frankfurt a. M., **Kosmisch-physikalische Störungen der Ionosphäre, Troposphäre und Biosphäre.** (Bioklimat. Beibl. **6**, 65 u. 121, 1939.)

Auch die Veränderungen kolloider Systeme werden beschrieben, die durch gewisse Strahlungen zustande kommen, welche teils durch eruptive Vorgänge auf der Sonne teils durch rein terrestrische elektrische Ausgleichsvorgänge zwischen Iono- und Troposphäre entstehen: Die Koagulation (Synärese) der Milch, die Störungen der Papierleimung sowohl mit Tierleim, Harz oder Wachs, die Entmischung von Teer- und Asphaltemulsionen bei Gewitter. Solche kolloide Störungen werden auch die Wetterfühligkeit bedingen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Prior, A., **Grundsätzliches über Hände-Reinigungsmethoden in der Industrie unter besonderer Berücksichtigung von Verunreinigungen in Verbindung mit Maschinenölen.** (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **26**, 137, 1939.)

Schädigung der Haut durch die alkalibringenden Seifen wegen Vernichtung des natürlichen Säuremantels (F. Koelsch 1936), bei organischen Lösemitteln durch Wegnahme des Hautfetts. Das Adsorptionsverfahren mit Walkererde, das früher in der Textilindustrie angewandt wurde, leistet nicht genug. Es werden Verfahren empfohlen, welche die drei genannten in sich vereinigen: Die Verunreinigungen werden nicht gelöst, sondern emulgiert. Vorreinigung mit feinem Holzmehl, das Petroleum oder Ähnliches enthält. Dann „Emulgierungswäsche" mit Präcutan, das Na-Salze hochmolekularer Fettschwefelsäureester, Na-Salze von Fettsäurekondensationsprodukten bei p_H 6,5, also nahe dem isoelektrischen Punkt der Haut enthält. R. E. Lg.

Kühn, A., **Die Auslösung von Entwicklungsvorgängen durch Wirkstoffe.** (Angew. Chem. **52**, 309, 1939.)

Die außerordentlich anregende Übersicht bringt vorläufig nur wenige Beziehungen zur Kolloidlehre. Bei der Richtung wachsender Keimlinge zum Licht hin wies Boysen-Jensen 1910 einen Diffusionsvorgang nach. Denn die Richtung erfolgte auch dann, wenn er einen zerschnittenen Stengel durch eine Gelatinegallerte wieder zusammengeleimt hatte. Went und Kögl konnten (1926) Auxine in Agargallerten auffangen und auf andere Pflanzen wirksam übertragen. Es gibt aber auch, besonders bei Amphibien, organlokalisierte Wirkstoffe, die nur bestimmten Stellen zugeführt werden und deren Beweglichkeit begrenzt sein muß.

Bei den Transplantationsversuchen von Spemann (1918) ist es bemerkenswert, daß die „Organisatoren" auch nach Abtötung durch Hitze, Gefrieren usw. noch wirksam bleiben. Andere Keimteile werden erst dadurch zu Organisatoren, d. h. vermögen in der Umgebung Organanlagen zu induzieren. Verwirrend ist noch die Ähnlichkeit der Wirksamkeit von chemisch sehr verschiedenen Stoffen (synthetische Ölsäuren, Nukleine usw.). — Bei einigen Wirkstoffen wird die Herkunft aus Genen vermutet.

[Kommen für die Formbildungen durch die Wirkstoffe auch Vorgänge in Betracht, wie sie die Modellversuche mit der Formkatalyse zeigten? Ref.] R. E. Lg.

Moewus, F., **Die Chemotaxis bei den Gameten von Grünalgen.** (Angew. Chem. **52**, 542, 1939.)

Crocin wirkt noch, wenn nur 1,2 Moleküle auf eine Zelle kommen. Bei einer der Algen erfolgt noch Bewegung, wenn der Konzentrationsunterschied nur ein Millionstel ist. R. E. Lg.

Hartmann, M., O. Schartau, R. Kuhn und K. Wallenfels, **Über die Sexualstoffe des Seeigels.** (Naturwiss. **27**, 433, 1939.)

Die reifen und unreifen Eier von Arbacia pustulosa geben einen roten Farbstoff $C_{12}H_{10}O_7$ ab, der noch in einer Verdünnung 1:2 Milliarden die Spermatozoen chemotaktisch anlockt und aktiviert. Ein zweiter, agglutinierender Stoff wird nur von den reifen Eiern ans Meerwasser abgegeben. R. E. Lg.

Edwards, O. F., und L. F. Rettger, **Die Beziehung einiger Respirationsenzyme zur Maximaltemperatur des Wachstums von Bakterien.** (J. Bacteriology **34**, 489, 1937.)

Wahrscheinlich hört das Wachstum auf, wenn die Atmungsenzyme durch zu hohe Temperatur abgetötet werden. Miquel, der die erste thermophile Bakterie beobachtete (1879), nahm bei dieser eine ungewöhnliche Protoplasmaform an. A. J. Vistanen (1934) glaubt an eine Hitzeresistenz, die durch eine stärkere Bindung der Enzyme an die Proteine bedingt ist. — Ob das Kulturmedium flüssig oder gallertig ist, ist von keiner Bedeutung für die Hitzeresistenz.

R. E. Lg.

Steinhausen, W., **Das Bogengangsystem des inneren Ohres als Wahrnehmungsorgan für Drehungen.** (Veröff. Reichsst. Unterrichtsfilm C. 323, 1939.)

Der Theorie von Mach und Breuer fehlte noch der Nachweis, daß der Inhalt der Kopula leicht beweglich ist und von den Strömungen der Endolymphe abgelenkt wird. Bisher glaubte man, die in histologischen Präparaten gefundene Gallerte sei erst beim Fixieren entstanden. Sie ist aber schon im Leben vorhanden.

R. E. Lg.

Stenhagen, E., und T. Teorell-Uppsala, **Die elektrophoretischen Eigenschaften der Thymonukleinsäure.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 743, 1939.)

Die Untersuchung erfolgte im Apparat nach Tiselius im p_H-Bereich von 3—10. Die Säure verhält sich elektrophoretisch einheitlich. Alle ionisierbaren Gruppen sind elektrophoretisch wirksam. Die scheinbare Viskosität wechselt mit der Konzentration, aber die Beweglichkeit erwies sich in einem gegebenen Spannungsfelde als unabhängig von der Konzentration. Bei steigender Spannung nahm die Beweglichkeit zu, aber nicht direkt proportional der Spannungssteigerung. Versuche wurden bei alkalischer Reaktion unter Zusatz von Serumalbumin ausgeführt; eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Eiweißkomponenten ließ sich feststellen. Pr.

Jones, G. W., und G. S. Scott-Pittsburgh, **CO in unterirdischen Atmosphären. Die Rolle von Bakterien bei seiner Entfernung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 775, 1939.)

In den Wässern und Schlämmen von Anthrazitbergwerken leben nicht identifizierte Mikroorganismen, welche die Eigenschaft besitzen, aus Atmosphären mit Gehalt an schlagenden Wettern O_2, H_2 und CO zu eliminieren unter Abscheidung von CO_2. Laboratoriumsversuche haben dies bestätigt und gezeigt, daß entsprechende Reaktionen auftreten, wenn man Luft + H_2 + CO mit Mischungen von verfaultem Holz, Pilzen und Dünger oder mit dem wässerigen Extrakt einer solchen Mischung zusammenbringt, und daß die gleiche Wirkung mit Wässern und Schlämmen aus gewissen Kohlengruben zu beobachten ist. Pr.

Savelli, R., und C. Caruso-Catania (Italien), **Periodische Niederschläge in Pflanzengeweben.** (Protoplasma **32**, 517, 1939.)

An Hand neuer Befunde von Silbersalzniederschlägen nach Art Liesegang'scher Ringe werden die Ergebnisse von Frl. Liebaldt (s. Kolloid-Z. **88**, 98) nicht in allen Punkten bestätigt. —r.

Herčík, F.-Brünn, **Die fluoreszenzmikroskopische Analyse der α-Strahlenwirkung.** (Protoplasma **32**, 527, 1939.)

An der wenig gegen ionisierende Strahlen empfindlichen Allium-Epidermis können zwar nach Plasmolyseversuchen (Radiologica **1**, 145, 1937) und nach Erythrosinfärbungen (s. Kolloid-Z. **87**, 222) die ersten Schädigungsstadien noch nicht genau erfaßt werden, wohl aber lassen sich nach der hier erprobten Vitalfärbung mit Kaliumfluoreszein $^1/_{1000}$ bei fluoreszenzmikroskopischer Untersuchung 4 Färbungsgrade bestimmen, die steigenden Schädigungsgraden entsprechen. —r.

Seifriz, William-Philadelphia/Pa., **Die symmetrische Verteilung protoplasmatischer Teilchen in einem elektrischen Felde.** (Protoplasma **32**, 536, 1939.)

Eine solche wird an Physarum-Plasmodien zwischen 1,5 mm voneinander entfernten Pt-Elektroden mit maximal 9 Volt erhalten; die Ausrichtung setzt voraus, daß geladene, in einer Richtung gestreckte Teilchen vorhanden sind, über deren Natur aber noch nichts ausgesagt werden kann. —r.

Seifriz, William-Philadelphia/Pa., **Pathologische Veränderungen am Protoplasma.** (Protoplasma **32**, 538, 1939.)

Von diesen gehen auch den Kolloidchemiker an: die verschiedenen Koagulationen an Zytoplasma und Kern, Viskositätsverschiebungen und Thixotropie, Anregung und Geschwindigkeitsänderung der Brown'schen Bewegung, Entmischungen beim Absterben (und beim Altern!!), Permeabilitäts- und in ihrem Wesen noch unbekannte Oberflächenveränderungen, Auftreten von Exsudaten, Volumänderungen, Strömungs- und andere Bewegungen. —r.

Teller, G. L., **Pflanzen-Diastase in Beziehung zu der Bildung und Struktur von Stärkekörnern.** (Plant Physiol. **13**, 227, 1938.)

In den Samen von einigen Zerealien kommen zwei zuckerbildende Diastasen vor. Die eine hat ihr Optimum bei p_H 4,5, die andere bei 5,3 und höher. Außerdem ist eine hauptsächlich verflüssigend wirkende Diastase vorhanden, welche bei Zusatz zu einer Stärkepaste diese durchsichtig macht. Sie kann die äußeren Hüllen der Stärkekörner beseitigen und so den Angriff der anderen Diastasen ermöglichen.

Bei der Mikroskopie junger wachsender Kartoffeln zeigt sich erst ein dünner amorpher Nebel, der mit sehr verdünnter Jodlösung blau wird. Dichtere Aggregation folgt. Eine Hülle bildet sich darum. Lagert sich außen weitere Stärke an, so wird diese bald auch von der Hülle umschlossen. Das erst amorphe Innere des Stärkekorns wird später segmentiert. R. E. Lg.

Heß, K., H. Kiessig, W. Wergin und W. Engel-Berlin, **Zur Kenntnis der Bildung von Zellulose in der Zellwand.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 642, 1939.)

Untersuchungen mit Röntgenstrahlen und im polarisierten Licht machen es wahrscheinlich: In der jungen Baumwollfaser hindern die Fett-Wachs-Hüllen die Kristallisation. In der älteren Faser findet sich weniger Fett-Wachs und die Ordnung der Zellulosemoleküle zum Gitter wird ermöglicht. Nach künstlicher Entfernung des Fett-Wachses aus der jungen Faser tritt ein Röntgendiagramm auf und die Doppelbrechung steigt, weil durch diese Vorbehandlung eine Ordnung der Moleküle möglich wird. R. E. Lg.

Jordan, P., **Heuristische Bemerkungen zur Krebstheorie.** (Fundam. Radiolog. **4**, 177, 1939.)

A. Kühn (1939) hatte im Fehlen von (formbildenden) Wirkstoffen die Ursache für das ungeordnete

Wachstum des Tumors gesucht. Jordan geht den umgekehrten Weg: Es ist ein Übermaß an solchen vorhanden. Er setzt sie den Genen gleich. Das erhöht die Treffermöglichkeit der Neutronenstrahlung, die J. H. Lawrence (1936) gefunden hat. Warburg's Stoffwechselbefunde sind dadurch zu deuten, daß die gärungsbedingenden Gene vermehrt sind. Das filtrierbare (zellfreie) Agens der Hühnertumoren könnte dadurch entstehen, daß sich überschüssige Gene von den Chromosomen ablösen. Diese vagabundierenden Gene haben Viruscharakter. Auch ihre Molekülgröße spricht dafür. [Gewissermaßen in der Krebszelle ein Parlament von gegeneinander arbeitenden, ordnungsstörenden Genen. Ref.] R. E. Lg.

Jordan, P., **Zum Problem der spezifischen Immunität.** (Fundam. Radiolog. **5**, 43, 1939.)

Bei der Gen-Verdoppelung ist die Spezifität der Anlagerungstendenz außerordentlich stark ausgeprägt. „derart, daß nur solche kleinere Moleküle angelagert werden, die exakt mit einem Teilstück des Genmoleküls übereinstimmen. Dagegen ist bei den serologischen Reaktionen die Spezifität erheblich weniger scharf". Antikörper werden dadurch entstehen, daß das Antigen A sich im Organismus mit anderen Molekülen zu lockeren Verbindungen AB′, AB″, AB‴ verbindet. Unter diesen werden einige die Fähigkeit der Selbstvermehrung besitzen. „Die Eigenschaft der Vermehrungsfähigkeit dürfte sicherlich an recht spezielle, zur Zeit noch völlig unbekannte Bedingungen geknüpft sein." R. E. Lg.

Jordan, P., **Über biologische Wirkungen ultravioletter Lichtquanten.** (Proc. Ind. Acad. Sci. Ser. A **8**, 281, 1938.)

Auch sehr viele Quanten, die eine Kolibakterie treffen, töten sie nicht, wenn sie nicht das untermikroskopische „Steuerungszentrum" treffen. Letzteres ist ein Kernbestandteil, wahrscheinlich ein Gen. In anderen Fällen besteht die Möglichkeit, daß zwei Gene getroffen sein müssen, oder daß ein Quant eine Mutation bringt, ein zweiter Treffer an gleicher Stelle die Abtötung.

Die Vorstellungen über die Elektronenverteilung, welche F. Möglich und M. Schön in ihrer „Energiewanderung in Kristallen und Molekülkomplexen" (Naturwiss. **26**, 199, 1938) vorgetragen haben, werden auf das Riesenmolekül des Gens übertragen. [Neben der Elektronenwanderung in Metallen und Leuchtphosphoren sollten als Modell auch die Vorstellungen herangezogen werden, die man sich von den Elektronenwanderungen im AgBr-Korn bei der Entstehung des latenten Bildes macht. Auch hier gibt es gewissermaßen „Steuerungsorgane" wie Ag_2S-Keime und Lockerstellen. Ref.] R. E. Lg.

Kögl, F., und H. Erxleben-Utrecht, **Zur Ätiologie der malignen Tumoren. I.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **258**, 57, 1939.)

Obgleich Kögl besonders viel zur Deutung der Auxinwirkungen beigetragen hat, wird ihre karzinogene Wirksamkeit abgelehnt, ebenso die Virus- und im Anschluß an M. Borst die Mutationstheorie.

Da lange Zeit bei den Eiweißbausteinen oder auch sonst in der Natur d-Aminosäuren gefunden worden waren, hat man sich daran gewöhnt, die (linksdrehenden) l-Aminosäuren als die „natürlichen" anzusprechen. Dann aber sind auch einige rechtsdrehende gefunden worden. Es zeigt sich, daß bei der Säurehydrolyse von Tumorproteinen die Aminosäuren mehr oder weniger razemiert sind, d. h. es tritt die d-Form neben der l-Form auf. Bei dem Deutungsversuch spielt die Proteinsynthese durch die Kathepsine die Hauptrolle. Es scheint, „daß die Krebszelle die Fähigkeit verloren hat, in ihr Struktureiweiß wie die normale Zelle ausschließlich l-Aminosäuren einzubauen". Es gibt l-Fermente, die durch mechanische und chemische Wirkungen viel leichter zerstört werden als die auf d-Formen wirkenden. Daraus wird stillschweigend Ähnliches für die Synthese gefolgert. „Es ist noch eine offene Frage, ob in den Tumorzellen ursprünglich neben den l-Verbindungen die d-Aminosäuren durch unabhängige enzymatische Synthesen hervorgebracht werden, oder ob als Primärprodukte unmittelbar die razemischen Bausteine entstehen." — Bei den Synthesen ist die Aktivierung durch Glutaminsäure von besonderer Bedeutung. Es ist noch zu prüfen, ob diese im Tumor in der d-Form auftritt.

Obgleich das von P. Rondoni (1938) vertretene Virusprinzip nicht angenommen wird, ist ihm doch beizupflichten, daß bei Proteinsynthesen „die schon vorhandenen Organproteine den eigenen strukturellen Typus aufbewahren, daß jedes Organprotein also als Organisator und Vorbild für die eigene Neubildung dient". In diesem Sinne könnten die autokatalytisch wirksamen Tumorfermente als vom Organismus selbst erzeugte Virusarten aufgefaßt werden.

Geordnetes Wachstum [nach Kühn sollte man sagen: Formbildung] bei sterisch einheitlichen l-Proteinen und ungeordnetes bei d-Proteinen könnte verlocken, letztere als pathologisch zu bezeichnen. Dagegen wird aber Einspruch erhoben. H. Lettré (Angew. Chem. **50**, 581, 1937) hat die annehmbare Vorstellung entwickelt, daß ein Antikörper ein Globulinmolekül darstellen könnte, in welchem die serologisch determinante Gruppierung in der spiegelbildlichen Anordnung zu der normalen l-Reihe als prothetische Gruppe vorhanden ist. Auch der stereochemischen Spezifität der Enzyme (Haftbezirke) könnten analoge Verhältnisse zugrunde liegen. R. E. Lg.

Griffioen, K., **Über den Ursprung des Lignins in der Zellwand.** (Proefschrift Amsterdam **1938**.)

Chemische und histologische Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß das in den jungen Sonnenblumenstengeln reichlich vorhandene Pektin beim Altern (durch einen Reduktionsprozeß) in Lignin übergeht. Das Lignin verdickt dabei die Zellwand nach innen. Ein kleinerer Teil des Pektins geht in Hemizellulose über. Junges Lignin ist weniger polymerisiert als altes. Der Zellulosegehalt ändert sich beim Altern kaum. R. E. Lg.

Aschoff, L.-Freiburg i. B., **Über Thrombose und Embolie.** (Wien. klin. Wschr. **1938**, 1277.)

Was zur Vermehrung der Blutplättchen führt, erhöht die Thrombosegefahr. Die Thrombose ist in der Hauptsache ein Blut-, kein Endothelphänomen. R. E. Lg.

Russo, G., **Über die Wirkung intravenöser hypertonischer Kochsalzlösung auf die Albumine und Globuline des Serums und auf die Blut- und Serumviskosität bei Gesunden und Herzkranken.** (Z. ges. exper. Med. **105**, 149, 1939.)

Das Verhältnis Albumin: Globulin wird zugunsten des Globulins verschoben. Die Viskositäten sinken. Die Veränderungen zeigten sich bei Herzkranken stärker. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Kremer, D., **Die neue Glashüttenverordnung.** (Sprechsaal, Keramik, Glas, Email **72**, 50, 1939.)

Beim Mattieren von Glas durch Sandstrahl werden 5—8 Proz. des Sandes zu feinstem Staub zerschlagen. Stahlkies will sich noch nicht recht einführen, weil die Oberfläche geschwärzt wird. — Zur Verhinderung von Silikose soll ein Arbeiter nicht länger als 2 Jahre am Sandstrahlgebläse arbeiten. R. E. Lg.

Friess, **Ein neues Verfahren zur Bewertung der Staubschutzleistung von Atemfiltern.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 117, 1939.)

Man hat mehr, als es bisher üblich war, auf die Staubteilchen unter 1 μ zu achten. Prüfung mit Nebeln, die aus $TiCl_4$ oder $SnCl_4$ und Wasserdampf erzeugt worden sind. Bestimmung der Teilchengrößen mit dem Elektronenmikroskop. Auch die elektrische Ladung ist zu beachten. R. E. Lg.

Rosenthal, **Anwendung von Druckluft zum Homogenisieren und Fördern staubförmiger Massengüter.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 117, 1939.)

Beim Lagern backt der Staub im Silo leicht zusammen und mußte bisher losgebrochen werden. Das besorgt jetzt Druckluft. Auch die Förderung wird dadurch sehr erleichtert, daß die Masse eine flüssigkeitsähnliche Beweglichkeit bekommt. R. E. Lg.

von Chossy, A., **Die Silikose bei der Sandsteingewinnung und -bearbeitung im pfälzischen Buntsandsteingebiet.** (Reichsarbeitsbl. **19**, 168, 1939.)

Der hohe Gehalt (75 Proz.) an freier SiO_2 erhöht die Gefahr der Staubwirkung. Daß die Staublungenerkrankung in den letzten Jahren an Bedeutung gewinnt, hat nichts mit einem Anwachsen der Silikosefälle zu tun. Ursache ist allein die Anerkennung als Berufskrankheit. — Naturschleifstein konnte durch Kunstschleifstein ersetzt werden. Beim Werksandstein ist das nicht möglich. Abwehrmaßregeln sind bei der Handarbeit erschwert, werden aber doch durchgeführt. R. E. Lg.

Rammler, E., **Kritische Betrachtungen zur Frage der Fallgeschwindigkeit und Körnungskennlinie von Flugstäuben.** (Braunkohle **38**, 675 u. 683, 1939.)

Ehe die Entstäubung der Rauchgase einsetzte, war (vor einem Jahrzehnt) die Entwicklung der Kohlenstaubfeuerung gehemmt. Jetzt werden größere Kesselanlagen kaum noch ohne Flugstaubabscheider erstellt. Damit kam das Bedürfnis nach einer zahlenmäßigen Bestimmung der hier in Betracht kommenden Eigenschaften der Stäube. Die Ursache, weshalb das Siebverfahren und die Windsichtung oft so verschiedene Ergebnisse brachten, beruht darauf, daß erstere nur die Teilchengröße erfaßt, daß aber bei letzterer auch das verschiedene Gewicht der Einzelteilchen in dem unhomogenen Staub von Bedeutung sind.

Jedes der Verfahren gibt wertvolle Aufschlüsse. Aber man darf nicht auf einem allein aufbauen. R. E. Lg.

Meyer, W., **Staublungen-Erkrankungen in Trockenfarbenfabriken.** (Farben-Ztg. **43**, 1349, 1938.)

Durch die Verwendung von Kaolin usw. ist auch hier Silikose möglich. Ebenso Asbestose. Bei letzterem kommt zur chemischen Wirkung noch die mechanische, weil die Fasern sich, begünstigt durch die Atembewegung, in das Gewebe einbohren. — Organischer Staub tierischen oder pflanzlichen Ursprungs kann gelegentlich Bronchitis erzeugen oder eine allergische Wirkung haben, erzeugt aber keine Fibrose. R. E. Lg.

Voss, H., **Über das Vorkommen von beruflichen Manganvergiftungen.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 453, 1939.)

Im Verhältnis zu der großen industriellen Verwertung des Mn sind die (seit 1837 beobachteten) Fälle von Manganismus gering. Das Einatmen von Mn-haltigem Staub bringt die meiste Gefährdung. R.E.Lg.

Geilenkirchen, Th., **Neuzeitliche Putzeinrichtungen im Dienste der Silikosebekämpfung.** (Chem. Fabrik **12**, 438, 1939.)

Ein Fortschritt ist zwar erzielt worden, seit man zur Entfernung des Sandes der Gießform von den Metallgegenständen Stahlpulver statt des Quarzsandes aufbläst. Aber aus dem Formsand entsteht auch noch Quarzstaub. Das Naßputzverfahren, bei dem durch einen Wasserstrahl unter hohem Druck der Sand vom Gußstück entfernt wird, beseitigt die Gefahr. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Baukloh, W., **Einwirkung von Wasserstoff auf Metalle.** (Chem. Fabrik **11**, 449, 1938.)

Bei Tantal kann die Versprödung soweit gehen, daß man das Metall leicht in den pulverförmigen Zustand überführen kann. Wahrscheinlich werden die Gleitflächen durch den H blockiert.

Bei der H-Entkohlung von Stahl bei 60 at bildet sich eine scharf begrenzte Randzone aus, wenn man bei 700° C arbeitet. H dringt langsam ein, reagiert mit dem C im Innern, und das Reaktionsprodukt muß hinausdiffundieren. Bei 800° C wandert dagegen C an die Oberfläche und wird dort umgewandelt. Deshalb erstreckt sich hier die Entkohlung auf das ganze Stück.

Eisenblech, welches große Kristallite enthielt, wurde auf der Oberseite mit Canada-Balsam überzogen, dann die Rückseite mit Säure behandelt. Die H-Bläschen unter der Balsamschicht zeigen an, daß der H auf seinem Weg nicht die Korngrenzen bevorzugt. Ob er durch das Kristallgitter selbst durchtritt oder durch Fehlstellen, ist noch nicht entschieden. R. E. Lg.

Machu, W., **Über die Hemmung der Säurekorrosion durch organische Stoffe.** (Angew. Chem. **51**, 398, 1938.)

Gelatine wird von metallischem Eisen sehr stark, von Eisenoxyd kaum adsorbiert. Deshalb wird ersteres vor der Auflösung durch HCl und H_2SO_4 (nicht aber durch HNO_3) stark geschützt, nicht aber letzteres. Da organische Stoffe sehr verschiedener Zusammensetzung diese Hemmwirkung haben, kann keine chemische, sondern nur eine physikalische Deutung in Betracht kommen: Die Diffusion wird durch die adsorbierte Schicht gehemmt. R. E. Lg.

Price, L. E., und G. J. Thomas, **Das Anlaufen von Silber und seinen Legierungen.** (Angew. Chem. **52**, 173, 1939.)

Eine Oxydschicht schützt nur dann, wenn sie nicht das Ag ergriffen hat, sondern nur die anderen Metalle der Legierung. [Nach eigenen Erfahrungen

wurde die Verfärbung durch Ag_2S-Bildung auch bei mehr als jahrzehntelanger Aufbewahrung an den Stellen eines reinen Ag-Blechs vollkommen verhindert, wo es mit einer dünnen Gelatineschicht bedeckt war. Ref.] R. E. Lg.

Hanson, A. C., und G. O. Inman-Rock Island (Ill.), **Beschränkungen für Zinn als Packmaterial. Allotrope Transformationen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 662, 1939.)

In abgeschreckten und in sorgfältig abgekühlten Zinnproben beobachtet man in gleicher Weise nach mehrmonatlicher Einwirkung von — 10° Kälte die Umwandlung in die graue Modifikation, die bis zu einer Lochbildung durch die ursprüngliche Folie fortschreiten kann. Bismutzusatz wirkt verzögernd, setzt aber die Härte und Sprödigkeit des Zinns so weit hinauf, daß er sich verbietet. Für militärisch wichtige Packungen wird deshalb Zinn als unzuverlässig verworfen. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Simon, A.-Dresden, **Ausblühungen an keramischen Erzeugnissen.** (Angew. Chem. **51**, 558, 1938.)

Beim Brennen der Ziegeltone werden durch die S-haltigen Kohlen Sulfate erzeugt. Ausblühung und Zerstörung bewirken fast ausschließlich die Sulfate des Mg und Ca. Nitrate und Chloride zerfallen beim Brennen vollständig. Vergleich von Ca-freiem Kaolin und Ca-haltigem Ton ergibt, daß Na_2SO_4 nur in letzterem schädlich wirkt, weil es beim Brennen in $CaSO_4$ übergeht, das dann auch 1000° C übersteht. Der in der Technik oft ausgeführte Versuch zur Verhinderung des Ausblühens durch Zugabe von $BaCO_3$ ist falsch. Denn beim Brennen würde die Reaktion $BaSO_4 + CaCO_3 \rightarrow BaCO_3 + CaSO_4$ erfolgen und letzteres ausblühfähig bleiben. R. E. Lg.

Jander, W.-Frankfurt a. M., **Neue Forschungen über Trikalziumsilikat.** (Angew. Chem. **51**, 696, 1938.)

Es war bekannt, daß der Zementklinker um so besser wird, je feiner die Bestandteile vermahlen und vermischt waren. Bei zu weitgehender Verkleinerung des Klinkers verschlechtert sich aber die Erhärtung. Neben dieser Teilchengröße hat man auch die Teilchenform und Oberflächenbeschaffenheit in Rechnung gesetzt, nicht aber die innere Beschaffenheit des Korns.

Bei der Entstehung einer Verbindung in fester Phase ist die Gitterbildung zuerst unvollkommen. Es finden sich darin amorphe oder gelartige Stellen, Gitterdehnungen und Lücken. Die Deutung der Erhärtung des Zements durch Bildung einer gallertartigen Hülle war bekannt, dagegen hat man die Bedeutung des Zustandes im Innern unberücksichtigt gelassen. Die Unordnung wird vermindert und damit die Eigenschaften verschlechtert, wenn man bei zu hoher Temperatur und zu lange brannte. Abschrecken wirkt verbessernd.

Jander macht Röntgenanalysen der instabilen (aktiven) Zustände der Alit-Kristalle in den Zementklinkern. Er stellt fest: 1. Während der Entstehung Auftreten von Gebilden kolloider Größe, als Zwischenzustand ein Kristall, der etwas weniger CaO enthält, als der Formel $3\,CaO \cdot SiO_2$ entspricht. 2. Mischkristall aus $3\,CaO \cdot SiO_2$ und $3\,CaO \cdot Al_2O_3$, der bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist. 3. Auftreten von Löchern und Rissen atomarer und kolloider Dimensionen, welche eine größere Reaktionsfähigkeit mit dem Wasser bedingen. R. E. Lg.

Eitel, W.-Berlin, **Neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases.** (Angew. Chem. **52**, 183, 1939.)

Hinweis auf den Gegensatz der Netzwerktheorie von Zachariasen (1932), die Warren (1934) zu stützen suchte, und der Kristallitentheorie von Randall (1930) und Hartleif (1938). Weyl (1935) vergleicht zusammengesetzte Gläser nicht nur einseitig mit Kristallen und Salzschmelzen, sondern zugleich mit wässerigen und organischen Lösungen, in denen die moderne Physik wenigstens eine Quasigitterstruktur vermutet. Eitel entscheidet sich dafür: Der spröde Glaszustand ist eingefroren. Der Übergang der Zustände bei sinkender Temperatur ist kontinuierlich. Das Transformationsintervall besitzt physikalisch nur die Bedeutung des Einfrierbereiches. R. E. Lg.

Goldis, F., **Das Vielzellenglas und seine Eigenschaften.** (Verre et Silic. ind. **10**, 199, 1939.)

St. Gobain stellt ein Schaumglas mit solchen Eigenschaften her, daß dafür der Name ligno-verre vorgeschlagen wird. Denn es soll sich in seiner Struktur und Eigenschaften dem Holze nähern. Es läßt sich sägen, bohren, nageln. Sogar Grubenholz und Eisenbahnschwellen hat man aus diesem Schaumglas herzustellen versucht. R. E. Lg.

Schierholtz, O. J.-Ontario, **Die Entwässerung wässeriger Pigmentpasten.** (Canad. Chem. Metallurgy **23**, 401, 1939.)

Bei der direkten Trocknung solcher Pasten aus z. B. Preußischblau bilden sich harte Klumpen, die sich nur schlecht wieder in Öl u. dgl. verreiben lassen. Verschiedene patentierte Verfahren, die sich anderer Aufbereitungsarten bedienen, werden besprochen. Das vom Verf. vorgeschlagene kolloidchemische Verfahren besteht darin, eine Wasser-in-Öl-Emulsion mit einem Petroleumlösungsmittel vom Siedepunkt 160—210° herzustellen. Als Emulsionsbildner ist das Diglyzerid von Leinöl oder Fischöl demjenigen von Kokosöl überlegen. Die wässerige Paste des Preußischblaus (150 ccm einer 20 proz. oder 200 ccm einer 8 proz. Paste) wird mit 350—400 ccm des Lösungsmittels und 3,5—4 g des Diglyzerids emulgiert und der Destillation bei 50 mm Hg Vakuum unterworfen, wobei Wasser und ein Teil des Lösungsmittels übergehen, bis eine 10 proz. Emulsion der Farbpaste im Petroleum erreicht ist. Das Produkt ist weder hygroskopisch noch von Wasser benetzbar. Lösliche Salze lassen sich daher nachträglich durch Auswaschen und Dekantieren beseitigen. Pr.

Anonym, **Kritische Betrachtungen über die Darstellung orangefarbiger und roter molybdänhaltiger nichtbasischer Bleichromate.** (Chemiker-Ztg. **63**, 608, 1939.)

Nach A. Linz wird das frisch gefällte Molybdänrot vor dem Auswaschen mit $Al(OH)_3$ überzogen, durch Zugabe von $Al_2(SO_4)_3$ + Lauge bei $p_H = 6{,}5$ bis 6,8. Dadurch wird das Rot beständiger. — Das übliche Molybdänrot hat die Zusammensetzung $7\,PbCrO_4 \cdot 2\,PbSO_4 \cdot 1\,Pb\,MoO_4$. Sulfatfreie Farben sind möglich, wie $9\,PbCrO_4 \cdot 1\,PbMoO_4$. Statt der Sulfate können andere schwer lösliche Pb-Salze beigemengt werden; Vanadate beeinflussen den Farbton ungünstig. — $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ können sich in dasselbe rhombische oder monokline Gitter einbauen, $PbCrO_4$ kann sich in das tetragonale Gitter von $PbMoO_4$ einfügen; dieser Vorgang ist maßgeblich für die Erzeugung der roten Farbe. Aus Gründen der

Löslichkeit sollte $p_H \geq 1$ sein. $PbSO_4$-Zusatz wirkt stabilisierend, wenn die Temperatur $< 20^0$ beträgt. Die Deckkraft von Molybdänrot ist 10mal größer als von $PbO \cdot PbCrO_4$. — Genaue Vorschriften zur fabrikmäßigen Gewinnung eines guten Molybdänrots starker Deckkraft und hoher Dispersität werden gegeben. 10 Proz. eines löslichen Bleisalzes müssen zugegen sein. Die Fällung hat bei 10—20^0 zu erfolgen. Die Konzentrationen der Lösungen sollten etwa 0,1 m sein, die p_H bei 4 bis 5 liegen. Die Entwicklung der Farben erfolgt bei $p_H = 2{,}5$ bis 3 während bestimmter Rührzeiten. Ein Überzug von $Al(OH)_3$ ist zu empfehlen zur Stabilisierung, zur Verminderung der Ölabsorption und zur Erhöhung des Feuers der Farbe. Trockentemperatur 80—85^0 und schnelle Vakuumtrocknung. Das zum Stabilisieren empfohlene $PbSO_4$ kann durch andere weniger lösliche Bleisalze ersetzt werden. Pr.

d) Photographie.

Freytag, H., **Die Bedeutung der Strahlungschemie und ihrer Verfahren für die Glaskunde.** (Glastechn. Ber. **17**, 240, 1939.)

Das kolloidchemisch Bemerkenswerte ist: Durch Radiumbestrahlung violett gewordenes Glas zeigt nach R. E. Nyswander (1926) Thermoluminiszenz. [Durch Rückbildung von SiO_2 aus kolloidem Si? Ref.]. — Beim Zerkleinern von Glas tritt Triboluminiszenz auf. — Eine teilweise mit flüssigem CO_2 gefüllte Glasröhre wird bei starker Lichtbestrahlung nach L. Pfaundler (1885) oberflächlich matt. Dasselbe sah H.-J. Schumacher (1939), wenn das bestrahlte Glas Chloratome enthielt. R. E. Lg.

Asai, Y., **Einfluß von Kupfersalzen, organischen Säuren und Salzen auf Chlorsilber-Emulsionen.** (J. Soc. chem. Ind., Japan **42**, 98 B, 1939.)

Kuprisalze steigern die Gradation, setzen dabei die Empfindlichkeit herab. Letzteres wird vermindert durch Zitrate und andere Komplexsalzbildner.
R. E. Lg.

Schmiescheck, U., **Empfindlichkeitssteigerung der Negativschichten durch Quecksilberbehandlung.** (Angew. Chem. **52**, 638, 1939.)

Baukloh hatte festgestellt, daß durch Hg-Dampf bei mehrtägiger Einwirkung die Lichtempfindlichkeit der AgBr-Platte bis zum Doppelten gesteigert werden kann. Hierfür wird die Deutung gegeben: Die bei der chemischen Reifung entstandenen Ag-Keime vergrößern sich. Die Wirkung wird noch stärker, wenn man die Hg-Dampf-Behandlung nach der Belichtung anwendet. Die lange Behandlung ist notwendig, weil das Hg erst durch die Gelatine zu den AgBr-Körnern diffundieren muß. Das kann bei einer nur wenige Sekunden dauernden Behandlung entstehen, wenn man die Schicht mit heißem flüssigem Hg behandelt. Zu viel bringt Schleier. [Bei der Farbenphotographie nach Lippmann fehlte nur die höhere Temperatur. Ref.] R. E. Lg.

e). Färberei.

Wagner, H., **Öl-Emulsionen in der Anstrichtechnik.** (Fette u. Seifen **45**, 676, 1938.)

Die alte Temperafarbe von Leinöl in alkalischer Kaseinlösung hatte nur 30 Proz. Öl und war nach dem Trocknen porös und reversibel. Die Dispergiermaschinen ermöglichten höheren Ölgehalt. Diese OW-Emulsionen haben den Vorteil, auf feuchtem Grund gestrichen werden zu können („Taupunktanstrich"). Beim Brechen dieser Emulsion tritt Öl an die Oberfläche und macht die Schicht von dieser Seite wasserdicht. Von der Unterseite her ist aber ein Wassereindringen möglich. [Das erinnert an die polare Durchlässigkeit der Froschhaut. Ref.] Durch das Verbot der Verwendung tierischer oder pflanzlicher Öle und die Verwendung gelöster Feststoffe werden die Eigenschaften der Emulsion grundsätzlich geändert. Das Öl war selber ein Weichmacher. Sein Ersatz durch Harze usw. verlangt Zusatz von Weichmachern, besonders wegen des Haftens auf der Unterlage. Die gute Wirkung der Phthalsäure—Fettsäure—Glyzerinkondensate ist durch ihre chemische Struktur verständlich.

Während das Mittelalter die Schritte von OW zu WO und dann zur reinen Öltechnik (van Eyk) tat, geht die neue Technik umgekehrt vom reinen Öl zu WO. Manche Bedenken dagegen werden vorgetragen. Die Viskosität wird erhöht, trotzdem der Film dünner. Ölersparnis wird nicht erbracht. Aber Bewitterungsversuche haben gute Erfolge gebracht. Und bei dieser WO-Emulsion fällt der Fehler mancher reinen Ölfarben weg, zu verdicken und Bodenabsätze zu liefern. — Es wird Hoffnung gesetzt auf ein synthetisches trocknendes Öl.

So lange dieses fehlt, ist der aussichtsreichste Weg die Verwandlung von Mischpolymerisaten: Niedere wasserlösliche Polymerisationsstufen als Schutzkolloide für höhere zu benutzen. [Derartiges scheint im Kautschuk und auch im Glas vorzuliegen. Ref.]
R. E. Lg.

f) Gerberei.

Grassmann, W., und A. Miekeley-Dresden, **Leder und Lederchemie im Vierjahresplan.** (Angew. Chem. **51**, 547, 1938.)

Bei den neueren Synthesen hat man sich mehr als früher der Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe angepaßt: Hochmolekulare, hydroxylreiche, durch Polymerisation oder Kondensation entstandene aromatische Verbindungen. Auch aus der Sulfitzellulose hat man z. B. durch Kondensation mit aromatischen Oxyverbindungen brauchbare Gerbstoffe hergestellt. Mischungen von Ligninextrakten und pflanzlichen Gerbstoffen haben andere Eigenschaften, als wie man sie aus den Einzelbestandteilen erwarten sollte.

Mit Al-Salzen ist es noch nicht gelungen, jene Wasserfestigkeit zu erzielen, welche die basischen Cr-Salze herbeiführen. Mit Fe-Salzen wären ausgezeichnete Gerbungen zu erzielen, wenn nicht meist die Lagerbeständigkeit durch Oxydation oder hydrolytische Nachwirkungen zu ungünstig beeinflußt würde. Da in Einzelfällen die Haltbarkeit gut war, bestehen doch Hoffnungen, das Cr zu ersetzen. So hat man versucht, durch Zugabe von organischen Stoffen maskierte Fe-Verbindungen zu benutzen. — Die SiO_2-Gerbung versucht O. Röhm zu vereinigen mit der durch Sulfit-Ablauge. — Die polymeren Metaphosphorsäuren brauchen noch einen Zusatz anderer Gerbstoffe.

Die Kunstleder, welche durch Auftrag von Nitrozellulose oder Polymerisationsprodukten auf Stoffbahnen erzeugt werden, können nur teilweise das Leder erreichen, das große Festigkeit und Zähigkeit mit Weichheit, Luftdurchlässigkeit und verhältnismäßig großer Wasserbeständigkeit vereinigt.
R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Hoekstra, J., **Zur Beständigkeit des Chlorkautschuks und seiner Fraktionen I, II.** (Kautschuk **15**, 108, 137, 1939.)

Die Zersetzung im UV-Licht findet in der Oberfläche einer Chlorkautschukschicht statt. Chlorkautschuk spaltet bei 100° in 30 Tagen $^1/_4$ Proz. Chlor größtenteils als HCl ab, unter 100° wird die Geschwindigkeit der Reaktion sehr schnell gleich 0, unter Wasser ist sie dabei etwa 5mal größer als bei trockener Erhitzung.

Die maximal abspaltbare Chlormenge ist aus den Meßwerten zu berechnen. Sie beträgt bei trockener Erhitzung $1^1/_2$ Proz. und bei nasser das Doppelte.

Die sich durch fraktionierte Fällung von Chlorkautschuklösungen ergebenden Produkte nehmen mit geringerer Löslichkeit im Benzol-Alkoholgemisch an Viskosität zu. Die leicht löslichen Anteile sind spröde, ihre maximal abspaltbare Chlormenge geringer.

Die Hydrierungsanalyse nach ter Meulen eignet sich vorzüglich zur genauen Chlorbestimmung in Chlorkautschuk. Ueberreiter.

Behre, J.-Hamburg, **Plastizitäts-Messungen in der Gummiindustrie III.** (Kautschuk **15**, 112, 1939.)

Es wird ein neues Ausfluß-Plastometer beschrieben, welches die Ermittlung der Plastizität innerhalb weniger Minuten gestattet unter den in der Praxis angewandten Druck- und Temperaturbedingungen. Die Vorgänge beim Kneten, Mischen, Kalandrieren und Spritzen werden dadurch richtig wiedergegeben. Ueberreiter.

Houwink, R.-Amsterdam, **Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung der Hochelastizität von Kautschuk.** (Kautschuk **15**, 127, 1939.)

Die von verschiedenen Autoren (W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258, 1936) entwickelten statistischen Anschauungen über die Dehnung von Kautschukmolekülen beruhen auf der Annahme einer unbeschränkt freien Drehbarkeit der C—C-Atome bei den Kettenmolekülen. Auf Grund eines Molekülmodelles von Mack (J. Amer. chem. Soc. **56**, 2757, 1934) macht es der Verf. wahrscheinlich, daß Verzerrungen von Valenzbindungen infolge der räumlichen Anordnung der Wasserstoffatome beim Dehnungsvorgang unumgänglich sind. Dieselben sterischen Hemmungen lassen Rotationen nur um bestimmte Achsen zu, wodurch sich immerhin noch Molekülverlängerungen bis 400 Proz. erklären lassen. Beide Vorgänge führen zur Speicherung von potentieller Energie beim Dehnungsvorgang. Eine dritte und vierte Möglichkeit, aber jetzt im negativen Sinne bei der Dehnung, besteht in der Vergrößerung der Zahl der H—H-Kontakte zwischen benachbarten Molekülen — ein Vorgang den schon Mack als Kondensation bezeichnete — und in der Kristallisation der Ketten. Diese vier verschiedenen Möglichkeiten zur Änderung der inneren Energie bei der isothermen Dehnung müssen also bei der mathematischen Formulierung des Vorganges berücksichtigt werden. Man erhält:

$$\Sigma\left(\frac{dU}{dl}\right)_T = \left(\frac{dU_1}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_2}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU}{dl}\right)_T$$

Zunahme der potentiellen Energie infolge von: Zunahme Rotation; Abnahme Valenzverzerrung; Abnahme Kondensation; Kristallisation

Da im Dehnungsbereich bis 350 Proz. die isotherme Dehnung von Kautschuk ohne Änderung der inneren Energie verläuft, muß in diesem Gebiet Kompensation eintreten:

$$\left(\frac{dU_1}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_2}{dl}\right)_T = -\left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T - \left(\frac{dU_4}{dl}\right)_T.$$

Erst oberhalb von 350 Proz. überwiegen die Kondensations- und Kristallisations- über die Loslöse- und Verzerrungseffekte.

$$\left(\frac{dU_1}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_2}{dl}\right)_T < -\left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T - \left(\frac{dU_4}{dl}\right)_T.$$

Diese Anschauungen wurden entwickelt, um einen klaren Begriff vom Molekülmodell und seiner Änderung bei der Dehnung zu erhalten, die rücktreibende Spannung ist selbstverständlich eine Folge der erniedrigten Entropie. Ueberreiter.

Morgan, L. B., u. W. J. S. Naunton-Manchester, **Der Mechanismus der Oxydation von Kautschuk und seine Beziehung zu den Prüfungsmethoden für die künstliche Alterung I.** (Kautschuk **15**, 130, 1939.)

Es wird ein Apparat zur Bestimmung des Oxydationsgrades von Kautschuk entweder bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen beschrieben. Versuche zeigen, daß der Oxydationsgrad von Kautschuk unabhängig ist von dem angewandten Sauerstoffdruck; er variiert nach der Arrhenius'schen Gleichung mit der Temperatur. Die Eindringtiefe des Sauerstoffes in Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoffdruck, Durchlässigkeit und Oxydationsgrad wird berechnet und zu den Ausmaßen des Probestückes in Beziehung gesetzt. Licht erhöht die Oxydationsgeschwindigkeit von Gummi, die Reaktion klingt im Dunkeln allmählich ab.

Die Oxydationsvorgänge werden für eine Autoxydationskettenreaktion für unvulkanisierten und vulkanisierten Gummi mathematisch formuliert.

Alterungsschutzmittel können nur durch praktische Versuche erprobt werden, da die künstliche Alterung die wirklichen Bedingungen für das Anti-Oxydans nicht nachahmen kann. Alterungsbestimmungen bei hohen Temperaturen gestatten keinerlei Rückschlüsse auf Alterungen bei Zimmertemperatur. Ueberreiter.

Steinborn, B.-Hannover, **Gummi als Konstruktionselement.** (Kautschuk **15**, 146, 1939.)

Es werden die rein konstruktiven Anwendungen des Kautschuks unter Ausnützung der starken Verformbarkeit und Elastizität, welche von anderen Werkstoffen auch nicht annähernd erreicht wurde, besprochen. Die praktischen Verwendungen auch im Flugzeugbau und die dazu erforderlichen technischen Grundbedingungen werden ausführlich erörtert. Ueberreiter.

Schweitzer, O.-Frankfurt a. M., **Beitrag zur Kenntnis des Chlorkautschuks.** (Kautschuk **15**, 152, 1939.)

Überblick der verschiedenen chlorierten Produkte des Kautschuks. Ueberreiter.

Behre, J., und K. Göhde-Hamburg, Duisburg, **Eine neue Untersuchungsmethode zur Bewertung von Füllstoffen für die Gummiindustrie.** (Kautschuk **15**, 160, 1939.)

Es wird ein Plastograph zur Messung der Aktivität von Füllstoffen im Kautschuk verwendet. Die Methode wird ausführlich erklärt. Am besten bewährt sich Sangajol, welches von dem aktiven Füllstoff adsorbiert wird. Zahlreiche Kurven zeigen die verschiedenen Anlauf-, Steige-, Halte- und Abfallzeiten, welche materialabhängig sind. 13 bekannte Kautschukfüll-

stoffe werden auf diese Weise geprüft und zeigen ein Verhalten, das in Übereinstimmung steht mit den Eigenschaften im Kautschuk. Ueberreiter.

Proske, G.-Waltershausen, **Über Thiokole.** (Angew. Chem. **52**, 344, 1939.)

Thiokol ist keineswegs ein vollwertiger Gummiersatz; Elastizität, Festigkeit und Dehnung sind ungünstiger als beim Kautschuk oder Buna. Sein Vorzug beruht in der äußerst geringen Quellbarkeit in C_6H_6, dessen Homologen, den chlorierten Kohlenwasserstoffen und CS_2. — Thiokol wird durch Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Dichloräthylen hergestellt. Das Thiokol A fällt als Latex an, wird mit Mineralsäure koaguliert und dann genau wie Kautschuk weiterverarbeitet (Zusätze z. B. Diphenylguanidin, Tetramethyldiuramdisulfid, ZnO, Gasruß und unter Umständen bis zu 10 Proz. Naturkautschuk) und vulkanisiert. Unangenehm ist der Geruch der bei diesem Prozeß entwickelten Gase, der dem Fertigprodukt noch anhaftet. — Außer der Beständigkeit gegen organische Flüssigkeiten ist eine solche gegen O_3 und Sonnenlicht beachtlich, ebenso die Alterungsbeständigkeit. — Die Hauptanwendung besteht auf dem Gebiet der Öl- und treibstoffesten Schläuche, an Stelle von Kautschuk für verschiedene Maschinenteile der mit CS_2 arbeitenden Zellstoffindustrie, zum Ersatz des Bleimantels von Kabeln und zur Erzeugung von Druckplatten oder Klischees. Auch kann man Kautschukartikel oberflächlich mit Thiokol überziehen. Pr.

Geth, A.-Anöseburg bei Wiesbaden-Biebrich, **Säurehärtende Kunstharzlacke.** (Angew. Chem. **52**, 663, 1939.)

In einer ausführlichen Schilderung wird der neueste Stand der Forschung auf dem Gebiet säurehärtender Lacke umrissen. Als Lackierrohstoffe für Holz sind diese Lacke gut anwendbar, wobei zu beachten ist, daß diese Art der Lackierung ölfreie Lackierung bedeutet. Ueberreiter.

Springer, A.-Berlin, **Buna, der deutsche Austauschwerkstoff für Kautschuk.** (Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 215, 1939.)

Kurze Übersicht über die verschiedenen Bunasorten, ihre Eigenschaften und Vorzüge. Pr.

Spielberger, G.-Leverhusen, **Quellbeständige kautschukähnliche neue Werkstoffe: Thioplaste.** (Chemiker-Ztg. **63**, 29, 1939.)

Die Perdurene der I. G. und die Thiokole der Thiokol Corp., Yardville, USA., entstehen durch die Behandlung von Dihalogenkörpern mit Natriumpolysulfid. Die Thioplaste lassen sich ähnlich wie Kautschuk weiterverarbeiten und bei 130—150° vulkanisieren. $C = C$ Doppelbindungen sind zur Entstehung elastischer Körper nicht notwendig. Die vulkanisierten Thioplaste sind gegen O_3 außerordentlich beständig und quellen kaum mit Wasser, Ölen, Fetten, Alkoholen und den üblichen Treibstoffgemischen. Pr.

Bierer, J. M., und T. M. Knowland-Cambridge (Mass.), **Kontinuierliche Vulkanisation von Treibriemen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 653, 1939.)

Seit 80 Jahren wird an diesem Problem gearbeitet, das erst neuerdings gelöst werden konnte. Eingehende bebilderte Beschreibung des neuen Verfahrens. Der größte so hergestellte Kautschuktreibriemen aus einem Stück maß 52 Zoll × 248 Fuß. Pr.

Dean, J. N.-London, **Guttapercha und Balata bei der Isolierung von Unterseekabeln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 699, 1939.)

Die elektrischen Eigenschaften der Mischungen ergeben sich nicht additiv aus denjenigen der Komponenten. Angabe der besten chemischen und elektrischen Testmethoden. Die aus der Wildnis stammenden Rohstoffe wechseln stark in ihrer Zusammensetzung, deshalb ist eine vernünftige Revision der technischen Abnahmevorschriften erforderlich. Pr.

Esch, W., **Nebenwirkungen beim Mischen und Kneten.** (Gummi-Ztg. **52**, 1328, 1938.)

Die Fließzahl des Kautschuks (und auch die des Leinöls) steigt mit der Aktivität des Rußes. R.E.Lg.

Barron, H., **Plastische Massen aus Kautschuk, VII.** (Brit. Plastics mould. Products Trader **2**, 86, 1939.)

In dieser Abhandlung werden die Oxydationsprodukte des Kautschuks in ihrer Herstellung, chemischen Zusammensetzung und Anwendung beschrieben. Ueberreiter.

Robinson, J. G., **Die Analyse der organischen Beschleuniger.** Caoutchouc et Guttapercha **36**, 176, 1939.)

In einer Reihe von Abhandlungen werden die Analysenmethoden für die gebräuchlichsten Beschleuniger geschildert. Die wichtigsten Materialkonstanten werden zusammengestellt. Ueberreiter.

Rideal, E. K., **Veränderung der Kautschukmoleküle und ihre Eigenschaften.** (Proc. Rubber Technol. Conf. **1938**, 249.)

Vermutung, daß der Schwefel oder Sauerstoff, die Querverbindungen zwischen den Ketten schaffen und durch dieses dreidimensionale Netzwerk die Dehnbarkeit vermindern, ersetzt werden können durch gewisse polare Fadenmoleküle. R. E. Lg.

Becker, W., **Beitrag zum Problem des Stabilisierens von chloriertem Kautschuk.** (Proc. Rubber Technol. Conf. **1938**, 342.)

Auf 100° erhitzter und belichteter Chlorkautschuk verliert seine Neigung zum Brüchigwerden, wenn man ihm Derivate des Äthylenoxyds zugesetzt hatte, welche die freiwerdende HCl unter Bildung von Chlorhydrinen binden. R. E. Lg.

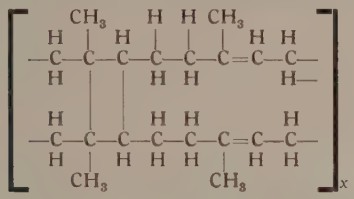
Noble, R. J.-Malden, Mass., **Gereinigter Latex und Kautschuk.** (India Rubber J. **98**, 40, 80, 1939.)

Es wird ein ausführlicher Literaturüberblick über die Reinigungsmethoden von Kautschuk mit besonderer Berücksichtigung der Wasserabsorption gegeben. Latex wird durch verschiedene Verfahren, Absetzen, Zentrifugieren, Dialyse, Alkalihydrolyse, Koagulation und Ausflocken gereinigt. Die auf diese Weise erhaltenen Proben werden auf Gehalt an Stickstoff, wasserlöslicher Substanz, Asche, Azetonextrakt und Vulkanisierbarkeit untersucht, Wasserabsorption vor und nach der Vulkanisation wird geprüft. Es zeigt sich, daß der durch Alkalihydrolyse gereinigte Kautschuk trotz leichterer Oxydierbarkeit am reinsten ist, Zentrifugieren erzeugt ähnliches Material.

Die Wasserabsorptionsfähigkeit hängt von dem Gehalt an Protein, Asche und wasserlöslichen Substanzen ab. Sie ist proportional zum Proteingehalt im unvulkanisierten Kautschuk und zum wasserlöslichen Anteil im vulkanisierten Kautschuk. Vulkanisierbarkeit, Zugfestigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit nehmen mit wachsendem Reinigungsgrad zu. Ueberreiter.

Thies, H. R., **Pliolit, ein cyklisches Kautschukderivat.** (India Rubber J. **98**, 129, 1939.)

Es werden Röntgenaufnahmen von Kautschuk, Hartgummi, hydriertem Kautschuk und Chlorkautschuk gezeigt und ihre chemischen Formeln besprochen. Pliolit, welches aus Kautschuk durch Behandlung mit Zinnsalzen erhalten wird, hat folgende Formel:



Durch Mischen mit Paraffin oder Wachs wird Pliowax erhalten. Proben mit steigendem Paraffingehalten werden geröntgt und daraus Schlüsse auf den Lösungszustand gezogen. Ueberreiter.

Bierer, J. M. und T. M. Knowland-Cambridge, Mass., **Die kontinuierliche Vulkanisation von Bändern.** (India Rubber J. **98**, 257, 1939.)

Die geschichtliche Entwicklung und die neuesten technischen Fortschritte auf diesem Gebiet werden beschrieben. Ueberreiter.

Fisher, H. L.-Stamford, Conn., **Die Nomenklatur synthetischer Gummis.** (India Rubber Wld. **100**, 27, 1939.)

In einer großen tabellarischen Übersicht werden die bisher bekannten synthetischen Hochpolymeren dem Versuch einer Systematisierung unterzogen. Ueberreiter.

Anonym, **Plastifizierung.** (India Rubber Wld. **100**, 33, 1939.)

Der Einfluß der Temperatur auf die Plastifizierung von Kautschuk bei Mastifikation unter verschiedenen Gasen wird geschildert. Stickstoff ist ohne Einfluß, Ozon bringt ein Steigen der Plastizität mit der Temperatur hervor, während die Kurven von Luft und reinem Sauerstoff ein Minimum aufweisen. Ueberreiter.

Starkweather, H. W., und Fr. C. Wagner-Wilmington, Del., **Neopren-Gemische.** (India Rubber Wld. **100**, 39, 1939.)

Es werden Viskositäts/Konzentrationskurven verschiedener Neopren-Gemische gezeigt. Ueberreiter.

Hayden, E. M.-East Berlin, Conn., **Lacküberzüge für Gummiartikel.** (India Rubber Wld. **100**, 42, 1939.)

Die Lacke werden eingeteilt in 1. solche, welche auf fertige Gummiwaren aufgetragen werden, 2. in Lacküberzüge für noch zu verarbeitende Artikel. Sowohl die besonderen Anforderungen der einzelnen Waren als auch die Beanspruchung ihrer Oberfläche durch die sich gegenseitig beeinflussenden Weichmacher und Lösungsmittel wird erörtert. Ueberreiter.

Yerzley, F. L., E. I. du Pont de Nemours, Inc. Wilmington, Del., **Ein neuer Oszillograph für Stoßproben von Gummi und gummiähnlichen Stoffen.** (India Rubber Wld. **100**, 43, 1939.)

Verf. beschreibt ein Gerät, welches die Federungseigenschaften von gummiähnlichen Materialien zu untersuchen gestattet, die als Schwingungs- und Stoßdämpfer od. dgl. Verwendung finden. Der Aufbau sei kurz geschildert. Auf einer Schneide ist ein Hebelarm gelagert, dessen Enden ein schweres und ein leichteres Gewicht tragen. Auf der Seite des Letzteren wird unweit vom Drehpunkt eine zylinderförmige Probe des zu untersuchenden Stoffes oberhalb des Hebelarmes angebracht, welche auf diese Weise durch die Bewegungen des Hebels zusammengestaucht oder gedehnt wird. Das Hebelende mit dem schweren Gewicht trägt eine Schreibfeder, um die Bewegungen auf einer von einem Uhrwerk gedrehten Schreibtrommel in zeitlicher Folge aufzuzeichnen. Hebt man das schwerere Hebelarmende und läßt es fallen, so führt der Hebel Schwingungen aus, deren Amplituden dadurch abnehmen, daß ein Teil der Energie im zusammengepreßten Probestück in Wärme verwandelt wird. Man erhält charakteristische Oszillogramme, aus denen nach vom Verf. angegebenen Formeln verschiedene Materialkonstanten berechnet werden können. Für schnelle und möglichst quantitative Prüfung von gummielastischen Körpern hat sich das Gerät bestens bewährt.

Zwei Vergleichskurven zeigen das Verhalten von Neopren und natürlichem Kautschuk. Neopren bringt bei gleicher Anfangsamplitude die Schwingung in der Hälfte der Zeit zum Verlöschen, während sie beim Kautschuk langsam ausläuft. Ueberreiter.

Haushalter, F. L., B. F. Goodrich Comp. of America, **Die mechanischen Eigenschaften von Gummi.** (Rubber Age [London] **20**, 144, 1939.)

Die für den Techniker wichtigen mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung der Kautschukproben und ihrer Dimensionierung werden an Hand von Kraft-Dehnungs- und Kraft-Kompressionskurven erläutert. Ueberreiter.

Haushalter, **Die mechanischen Eigenschaften von Gummi II.** (Rubber Age [London] **20**, 195, 1939.)

An Hand mehrerer Messungen, die mit dem Durometer durchgeführt wurden, werden elastische Materialien technisch verwendeter Formung geprüft. Die verschiedenen in der Praxis vorkommenden Beanspruchungen werden durchgemessen. Ueberreiter.

Fowler, D. E., **Wässerige Kautschukdispersionen.** (Rubber Age [New York] **45**, 83; 1939.)

Die verschiedenen handelsüblichen wässerigen Kautschukemulsionen werden besprochen, besonders ihre technische Verwertbarkeit. Ueberreiter.

Anonym, **Der Gebrauch einer Röntgenapparatur für die Untersuchung von Kautschukartikeln.** (Rubber Age [New York] **45**, 87, 1939.)

Während in einer früheren Veröffentlichung die Röntgenstrahl-Untersuchungsmethoden europäischer Herkunft geschildert wurden (Rubber Age [New York] Dezember 1938), werden jetzt Apparate amerikanischen Ursprungs behandelt. Ein bildlich gezeigtes Gerät wird beschrieben. Anwendungen: Prüfung der Drahtlagerung in Kabeln oder der genauen Lage metallischer Teile in Preßstücken, Strukturbestimmungen. Ueberreiter.

Forbes, D. H., **Kautex, Eine Kork-Kautschukmischung.** (Rubber Age [New York] **45**, 95, 1939.)

Anwendung dieses Produktes für Dichtungsringe, Schuhsohlen, Handgriffe, Papiere und dergleichen, hauptsächlich aber hervorragende Eignung für die Füllung der Ausdehnungsfugen in Betonstraßendecken. Ueberreiter.

Krotz, A. S., **Gummiaufhängung.** (Rubber Age [New York] **45**, 149, 1939.)

An Hand zahlreichen Kurvenmaterials werden die Vorzüge der sogenannten „torsilastischen Federung" geschildert. Diese besteht aus einem Gummizylinder um das Achsenlager in einer geschlitzten Zylinderhülle. Ueberreiter.

Krotz, A. S., **Gummi-Aufhängung.** (Rubber Age [New York] **45**, 217, 1939.)

Mathematische Behandlung der im vorigen Aufsatz geschilderten „torsilastischen Achsenfederung". Ueberreiter.

Foley, M. A.-Centrall Falls, R. I., **Der Gebrauch von Geweben in der Gummiindustrie.** (Rubber Age [New York] **45**, 339, 1939.)

Kurzer Überblick über die Verwendung von Baumwolle und Kautschukartikeln. Ueberreiter.

Anonym, **Spezial-Prüfapparaturen in den Du Pont Kautschuk Laboratorien.** (Rubber Age [New York] **45**, 349, 1939.)

Bilderserie der modernsten Prüfapparaturen für Kautschuk, seine Mischungen sowie Dauerversuchen von Kautschuk-Fertigwaren. Ueberreiter.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Brimhall, B., und R. M. Hixon-Ames (Iowa), **Die Starrheit von Stärkepasten.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 358, 1939.)

Die Messung der Starrheit von Stärkegelen erfolgte nach der Methode von Schwedoff (J. Phys. [2] **8**, 341, 1889) in einem besonders gebauten Rigidometer, das sich an das Viskosimeter von Mac Michael anlehnt. Es kommt hierbei nicht bis zur Scherung der Paste, sondern nur zu einer Drehung des Innenzylinders, der in die Paste taucht, deren Betrag von der Elastizität der Paste abhängt. Drei weit auseinander liegende Stärkearten ergaben entsprechend große Abweichungen der Messungen, und auf der anderen Seite ließen sich die besonderen Erstarrungskurven in Abhängigkeit von der Konzentration für 9 Proben von Maisstärke aufnehmen, aus denen wieder die charakteristischen Eigenschaften jeder Probe hervorgingen. Es scheint, daß die Starrheit der Stärkepasten von dem Zustand der die Körnchen umhüllenden Membran bedingt ist; hierfür sprachen auch mikroskopische Untersuchungen verschiedener Stärken bei verschieden weit vorgeschrittener Quellung. Pr.

Caesar, G. V., und M. L. Cushing, **Klassifizierung von Stärkederivaten. Bedeutung der $Ba(OH_2)$-Methode.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 921, 1939.)

Nach den vorgebrachten Untersuchungen ist die Bestimmung des Dextringehalts nach der $Ba(OH)_2$-Methode willkürlich; die Resultate hängen linear von der Konzentration des $Ba(OH)_2$ ab. Für gewisse Standardbestimmungen der Zollbehörde mag die Methode brauchbar sein, wenn man die theoretischen Grundlagen kennt und ebenso die Beschränktheit ihrer Bedeutung. Die Methode scheint Anhaltspunkte für die relative Größe der Stärkemizellen zu geben. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Schmidt-Nielsen, S. und A. Markestad, **Über die Bestimmung der Phosphorsäureviskosität der Zellulose. — Einfluß der Zellulosekonzentration auf den numerischen Wert der „Phosphorsäure-Viskosität".** (Kong. Norsk. Vidensk. Selsk. **11**, 82 und 97, 1938.)

Das Verfahren von af Ekenstam, die Zellulose in Phosphorsäure zu dispergieren, hat sich für Viskositätsbestimmungen als viel besser erwiesen als die älteren Verfahren. Danach wird erst mit einer „Durchtränkungssäure" (73, 2 g H_3PO_4/100 g) die Additionsverbindung zwischen Hydratzellulose und Phosphorsäure gebildet, dann eine Lösung in einer konzentrierteren „Dispergierungssäure" herbeigeführt. Statt der von Ekenstam vorgeschriebenen Temperatur von 0° C wird jetzt bei 20° C gearbeitet. Das erfordert nur die halbe Zeit. Außerdem würde die beim Erwärmen von 0° C auf 20° C eintretende Luftübersättigung die Messung stören. Auch die Einführung der Bestimmung einer Viskositäts-Zeitkurve ist neu. Man beobachtet dabei ein sehr ausgesprochenes Viskositätsmaximum.

Die maximale Viskosität wächst nicht nur mit der Konzentration, sondern auch zeitlich um so schneller, je höher die Konzentration ist. Der Abfall der Kurve verläuft schneller bei höheren Konzentrationen. Eine Zellstoffkonzentration zwischen 0,9 und 1,4 g/Liter ist am günstigsten. Je nach der Zellstoffart ändert sich diese Konzentration etwas. R. E. Lg.

Müller, F., **Beiträge zur Kenntnis der Oxyzellulose. I, II, III.** (Helv. chim. Act. **22**, 208, 217 und 376, 1939.)

Bei der aufeinanderfolgenden Behandlung mit Zinnchlorür und Goldchlorür (nach Haller, 1931) bildet sich der Cassius-Purpur an den oxydierten Stellen viel stärker aus. Der Unterschied wird viel größer, wenn man Zinnchlorür durch Natriumhyposulfit ersetzte. Dieses wird durch Oxyzellulose sehr stark, durch gewöhnliche Zellulose schwach und durch Hydrozellulose kaum addiert.

Von den vielen angeführten anderen Färbereaktionen ist besonders die mit Fehling'scher Lösung bemerkenswert. Unerwarteterweise reagierte auch Hydrozellulose damit. Auch Glukose tut das, obgleich beide Stoffe keine reaktionsfähigen Aldehydgruppen enthalten. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß unter dem Einfluß des Reagenzes eine Spaltung beider Moleküle eintritt. Bei dem schwächer wirkenden Silberoxyd-Ammoniak tritt diese Spaltung nicht ein.

Die Fehling'sche Reaktion fällt anders aus bei frischem und bei jahrelang gealtertem Material. R. E. Lg.

Lynch, D. F. J.-Ames, Jowa, **Zellstoffhaltige landwirtschaftliche Abfallprodukte.** (Ind.Engng.Chem., Ind. Edit. **31**, 149, 1939.)

Es wird gesprochen von der Verarbeitung von Stroh auf Strohpapier, der Gewinnung besonderer Stoffe für die Zellstoff- und Papierfabrikation und den Aussichten für die Gewinnung plastischer Massen auf Ligninbasis. Pr.

Fisher, C. H., G. C. Sprunk, A. Eisner, L. Clarke und H. H. Storch-Pittsburgh, Pa., **Hydrierung der gebänderten Bestandteile der Kohle. Fusain.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 190, 1939.)

Die Arbeit bezieht sich auf die Hydrierung der verschiedenen petrographischen Bestandteile der Kohle. Die Versuche wurden bei 400—430° ausgeführt und bei Anfangsdrucken in der Kälte von 70,5 $kg \cdot cm^{-2}$, in Gegenwart von Tetralin und SnS. Sieben Fusaine ließen sich weitgehend verflüssigen, etwa zu 25 Proz. Die Ansicht, daß Fusain nicht reaktionsfähig sei, läßt sich demnach nicht halten. Nach einem gewissen Punkte ließ die glatte Hydrierung nach und wurde schwieriger, so daß die Annahme gemacht wird, das Fusain bestehe aus zwei Bestandteilen, deren einer sich gut hydrieren läßt. Die hydrierten Körper weisen ein größeres Verhältnis C:H, aber weniger lichtdurchlässige Eigenschaften als die Ausgangsprodukte auf. Der gegen Hydrierung widerstandsfähigere Bestandteil des Fusains sollte dem inaktiven Fusinit ähnlich oder damit identisch sein. Die erzeugten Öle und Teere ähneln den schon früher aus Pittsburgher "seam coal" durch Hydrierung hergestellten Produkten. Pr.

Whittier, E. O., und S. P. Gould-Washington, D. C., **Kaseinfaser**. (Ind. Engng. Chem., News Edit. **17**, 369, 1939.)

Beschreibung der Patente von Todtenhaupt und von Ferretti zur Herstellung von Lanital aus Kasein; die alkalische Kaseinlösung tritt in ein formaldehydhaltiges Bad von $p_H = 2{,}9$ aus. Die Aku in Holland soll Fasern aus Magermilch unmittelbar herstellen, ohne erst daraus Kasein abzuscheiden. Das Verfahren nach USA. P. 2140274 der Verf. fügt dem Kasein Metallsalze zu, um die Wasserabstoßung der Faser zu verbessern, und dem Fällbad Salze oder Zucker zur Erhöhung des osmotischen Druckes. Chemisch ist die Faser der Wolle nahestehend; der S-Gehalt ist nur niedriger. Unter Wasser quellen Kaseinfasern und zeigen dann geringere Reißfestigkeit. Die Anfärbbarkeit ist besser als bei echter Wolle. Pr.

Braida, A.-Schwarza i. Th., **Wissenschaftliche und betriebstechnische Entwicklung der Kaseinfasererzeugung.** (Angew. Chem. **52**, 341, 1939.)

Geschichtliche Entwicklung von Todtenhaupt bis Ferretti. Kasein wird mit H_2SO_4 aus Magermilch abgeschieden. Es erfolgt während dieser längeren Säurewirkung Umlagerung der Polypeptide und Abspaltung eines Teils der H_3PO_4. Der Quark wird gewaschen, gepreßt, bei niederer Temperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt annähernd 3 Proz. der Magermilch. Das Kasein wird mit Wasser gequollen und alkalisch gelöst. Darauf folgt ein Reifungsprozeß. Die Viskosität der Spinnlösung nach der Zeit geht — im Gegensatz zu den Vorgängen bei der Viskoselösung — durch ein Maximum, im abfallenden Ast des Vorganges zersetzt sich die Lösung und wird unbrauchbar. Das Ausfällen geschieht mit $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, das Fixieren mit Formaldehyd. Die Fasern müssen dann gestreckt werden; die Mizellenausrichtung bedingt Festigkeitserhöhung. Die Verfestigung mit Formaldehyd ist in ihrer Wirkungsweise der Vulkanisation des Kautschuks vergleichbar; — CH_2-Gruppen werden fest eingebaut. — Die technische Lanitalfaser soll in ihrer Festigkeit neuerdings fast an Wolle herankommen. Das Wasseraufnahmevermögen ist geringer als bei Naturwolle und viel günstiger als bei Viskose-Zellwolle; im hydrophobierten Zustand ist es auch noch geringer als bei gleichartig behandelter Zellwolle. — Lanital ist in heißer NaOH weniger löslich als Wolle. Das Tyrosin ist im Lanital gleichmäßiger verteilt als in Wolle. Farbtechnisch verhält sich Lanital wie Wolle, doch zieht die Farbe schneller und gleichmäßiger auf; außer Wollfarbstoffen werden auch direkte Baumwollfarbstoffe gebunden. Kleidermotten greifen die Kaseinfaser nicht an. — Bei der Verarbeitung von Wolle läßt sich Kaseinfaser zumischen, auch in der Filzindustrie. Pr.

Schieber, W.-Schwarza i.Th., **Physikalische und chemische Prüfverfahren für Zellwolle.** (Melliand Textilber. **20**, 617, 1939.)

Die bisherigen Prüfverfahren genügen nicht, um eine einwandfreie Charakterisierung der Gebrauchswertigkeit zu geben. Es müßte vielmehr eine ganze Reihe von weiteren Beurteilungsmöglichkeiten herangezogen werden, um sicher zu gehen, damit nicht die Verbesserung einer einzelnen Eigenschaft, wie z. B. der Naßfestigkeit, eine Verschlechterung anderer wesentlicher Eigenschaften mit sich bringt. Zu diesen Prüfungen gehören außer den üblichen Meßmethoden die Beurteilungen von

1. Knotenfestigkeit,
2. Elastizität,
3. Sprödigkeitswiderstand,
4. Alkalilöslichkeit bzw. vollständige Lösungsdiagramme,
5. Mittlerer Polymerisationsgrad bzw. Verteilungskurven der Kettenlängen; beides von Bedeutung zur Entwicklung neuer Faserarten.
6. Darüber hinaus ist besonders die Splitterbildung beim Waschen zu verfolgen.
7. Ausschlaggebend für die Brauchbarkeit sonst scheinbar gleicher Zellwollen sind am Ende kombinierte Trag- und Waschversuche, welche der natürlichen Faserbeanspruchung noch weit mehr entsprechen als Waschversuche allein.

Diese Beurteilungsmöglichkeiten werden an Hand zahlreichen Versuchsmaterials erläutert. Ueberreiter.

Eisenhut, O., **Neue Beurteilungen für Zellwolle** (Melliands Textilber. **20**, 625, 1939.)

Zum Studium der Zellwolle und ihrer Gebrauchseigenschaften sind folgende Prüfungen erforderlich:

1. Exaktere Messung der Kraftdehnungseigenschaften und spezielle Beobachtung des elastischen und plastischen Verhaltens von Zellwolle.
2. Einführung der Messung des Polymerisationsgrades und Beobachtung der Zellwolle nach ihrer Zusammensetzung aus verschiedenen Molekülläng engruppen bei der Herstellung und ihrer Veränderung beim Gebrauch.
3. Beobachtung des Splittereffektes und Studium seiner Ursache. Ueberreiter.

Wannow, H. A., und K. Stephany-Leipzig, **Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei einigen deutschen Zellwollen.** (Melliands Textilber. **20**, 710, 1939.)

An Hand einer Anzahl Messungen der von verschiedenen deutschen Zellwollen aufgezogenen Farbstoffmengen in Abhängigkeit von der Zeit wird gezeigt, daß zwischen den einzelnen Fasern erhebliche Unterschiede der Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bestehen. Es wird darauf hingewiesen, daß eine zu hohe Aufziehgeschwindigkeit der Farbstoffe zu ungleichen Färbungen bei Verwendung einer Zellwolle Anlaß gibt. Fasern, die aus einem Gemisch von stark voneinander in der Aufziehgeschwindigkeit abweichenden Zellwollen bestehen, ergeben eine unruhige Färbung. Ueberreiter.

Stoll, R., und E. Rall-Kelheim a. D., **Die Qualitätsprüfung von Zellwolle unter besonderer Berücksichtigung der durch Verstreckung erzielbaren Veränderung der physikalischen Eigenschaften, I.** (Melliands Textilber. **20**, 734 (1939).

Verf. weist darauf hin, daß mit Hilfe der Knotenprüfung ein Material hinsichtlich der Biegungsfähigkeit untersucht werden kann. Die durch Querkräfte hervorgerufene Zerstörung des Faserverbandes, welche bei getragenen Kleidungsstücken ebenfalls beobachtet werden kann, scheint jedoch durch die Knotenfestigkeitsprüfung nicht genügend erfaßt zu werden. Diese Verhältnisse werden an Mikrofaseraufnahmen demonstriert. Ueberreiter.

v. Klenck, **Neuere Erkenntnisse über das Schmälzen der Wolle.** (Melliands Textilber. **20**, 737, 1939.)

Bei der vom Verf. behandelten Streichgarnherstellung wird Öl in Form einer mehr oder weniger feinen Emulsion auf das Spinngut gesprüht. Zu den bisher geläufigen Ölsorten: Neutralöle, Olein und Mineralöle kommt ein modernes Schmälzmittel, das Servital OL der I. G. Farbenindustrie. In ihm sind die Vorteile, die Mineralöle bei der Schmälzung der Wolle bieten, mit leichtester Auswaschbarkeit, welche diejenige des Oleins noch bei weitem übertrifft, vereint. Infolge seiner äußerst feinen Emulgierung verteilt sich die Servital OL-Schmälze homogen auf der Faser. Weiterhin können mit Servital OL geschmälzte Stücke beim Walkprozeß ohne weiteres mit Säure im Schmutz gewalkt werden, eine für die Faserschonung bedeutende Eigenschaft. Das Auswaschen kann mit Wasser vorgenommen werden. Verschneiden mit anderen Ölen ist möglich. Ueberreiter.

Köhler, S. (Schwedisch. Materialprüfungsamt), Stockholm, **Baumwoll- und Leinengewebe für Waschversuche und Verfahren zur Probeentnahme bei der Bestimmung von Festigkeitsänderungen bei Waschung. I.** (Melliands Textilber. **20**, 746, 1939.)

Verf. gibt einige Anweisungen, die bei der Wahl des Gewebes und bei der Entnahme der Probestücke zur Bestimmung der Bruchlast vor und nach dem Waschen zu beachten sind. Es werden auch Berechnungen über die Genauigkeit der Resultate und die Beziehung zwischen der Bruchlast der gewaschenen und ungewaschenen Gewebeproben bei der empfohlenen Probeentnahme ausgeführt. Ueberreiter.

Rath, H., und H. Rademacher-Forschungsinstitut für Textilindustrie, Reutlingen-Stuttgart, **Zur Beurteilung des Zelluloseabbaus.** (Melliands Textilber. **20**, 749, 1939.)

In einem ausführlichen Überblick werden die zur Prüfung des Zelluloseabbaues wichtigen chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden geschildert. Ueberreiter.

Paul, W.-Hamburg-Kl.-Flottbeck, **Nachträgliche Ermittlung der Lagenzahl an Hartpapieren. Ein Beitrag zur chemisch-analytischen Untersuchung von Verbundkörpern auf der Basis gehärteter Kunstharze.** (Kunststoffe **29**, 278, 1939.)

Untersuchungen zur Isolierung der Harzträger aus gehärteten Kunstharz-Verbundkörpern ergaben, daß sich Hartpapiere mit Harnstoffharz als Bindemittel mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd so entharzen lassen, daß eine Auszählung der verpreßten Papierlagen zuverlässig möglich ist. Bei Schichtstoffen aus Phenol-Kresolharz-Grundlage ist eine Entharzung mit weitgehender Schonung der Papierlagen durch Einwirkung eines Azeton-Salpetersäure-Gemisches möglich. Die Ergebnisse von Lagezahlbestimmungen an verschiedenen Hartpapierqualitäten und -stärken werden mitgeteilt. Ueberreiter.

Steinmann, R.-Darmstadt, **Neuere Verfahren zur Darstellung von Zellulosederivaten.** (Kunststoffe **29**, 283, 1939.)

Verf. zeigt den heutigen Stand der chemischen Darstellung von Zellulosederivaten und erläutert, welche Bedingungen in jedem Einzelfall erfüllt werden müssen, um für die Verarbeitung auf Kunststoffe geeignete Umwandlungsprodukte zu erhalten. Ueberreiter.

Hishiyama, K., und M. Sekido, **Untersuchungen über die Aufnahme von Tannin durch Viskoseseide.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **40**, 346, 1937.)

Die Aufnahme steigt bei fallender Temperatur. R. E. Lg.

Kanamaru, K., und J.-Y. Chao, **Über die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und ihrer Derivate.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 171, 1938.)

Die Tatsache, daß Cellophan viel mehr Wasser, aber weniger organische Flüssigkeitsdämpfe als gewöhnliche Zellulose aufnimmt, wird im Sinne von K. Heß darauf zurückgeführt, daß sie die nichtzelluloseartige Kittsubstanz verloren hat, wodurch die intermolekulare Bindung an das Adsorbat verändert wird.

Zwischen Sorptionsfähigkeit von Zellulosederivaten und ihrer Löslichkeit brauchen keine nahen Beziehungen zu bestehen. Denn beim Inlösunggehen kommen noch dazu die Überwindung der Gitterkräfte, Brown'sche Bewegung usw. Außerdem wird durch Dämpfe zunächst nur die Oberfläche der Teilchen betroffen. Dadurch entsteht eine Schicht, welche das Vordringen der Dämpfe hemmt. R. E. Lg.

Lieser, Th., L. Henrich und F. Fichtner, **Zur Kenntnis der Kohlehydrate. XI. Die Reaktion der Zellulosen mit Alkalien.** (Liebig's Ann. Chem. **538**, 99, 1939.)

Es handelt sich hier nicht um eine Adsorption, sondern wie bei der Viskosebildung um eine mizellarheterogestische Reaktion pseudostöchiometrischer Art. Das Verhältnis der Hauptvalenzketten, die an der Oberfläche und im Innern der Mizelle liegen, erweist sich als abhängig von dem Molvolum des angreifenden Mittels. Bei Zusatz von Neutralsalzen zum Alkali wird mehr Alkali aufgenommen, weil die Hydrolyse der Alkalizellulose (ähnlich wie durch Alkohol) vermindert wird. Deshalb auch die stärkere Aufnahme bei tieferer Temperatur.

Nach Lieser (ebenda S. 110) ist auch die Reaktion der im Schweitzer-Reagens gelösten Zellulose mit Alkalien eine mizellare Oberflächenreaktion. R. E. Lg.

Kumichel, W., **Die fraktionierte Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.** (Papierfabrikant Techn. wiss. T. **36**, 497, 1938.)

Bei ungenügendem Cu-Gehalt vollkommene Unlöslichkeit. Bei steigendem Cu-Gehalt steigt die Löslichkeit immer mehr. Man kann so Zellulose und Begleitstoffe trennen, ebenso die Teilchengrößen der Zellulose. Die kolloiden Veränderungen des Zellstoffs lassen sich so verfolgen. R. E. Lg.

Albrecht, J., **Über drucktechnische Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier.** (Papierfabrikant wiss.-techn. T. **36**, 551, 1938.)

Saugfähigkeit des Papiers und Art der Druckfarbe sind verantwortlich zu machen für die Neigung zum Abschmieren. Die Eindringungsgeschwindigkeit von Paraffin oder Rizinusöl gibt kein Bild dafür. Der Gehalt an Harzen bringt große Unterschiede, weil sie unterschiedlich an Ruß adsorbiert werden. Da die einzelnen Bestandteile der Druckfarbe verschieden rasch in den Papierfilz eindiffundieren [oder ist es teilweise auch Kapillarwirkung? Ref.] hat sich das Verfahren von Bekk, das Abschmierbare gewichtsmäßig festzustellen, nicht bewährt. Um es den Anforderungen der Technik entsprechend zu gestalten, muß man es auf der Druckmaschine selber anwenden. R. E. Lg.

Vieweg, W., **Reife der Viskose.** (Papier-Fabrikant, Techn.-Wiss. T. **37**, 269, 1939.)

Dabei bleibt der Molekularkomplex der Zellulose erhalten. Eine Polymerisation findet nicht statt. Das Steigen der Viskosität ist auf eine Verseifung zurückzuführen. Die 4 Proz. Salze haben darauf keinen Einfluß. So wird auch die Reißfestigkeit einer in NaOH gequollenen Kunstseidefaser nicht anders, wenn man sie mit 10 Proz. NaCl statt mit reinem Wasser auswäscht. Gesättigte NaCl bewirkt aber durch Koagulation Steigerung der Reißfestigkeit. R. E. Lg.

Ant-Norinen, G., **Die Konstitution der Zellulose unter besonderer Berücksichtigung hydrolytischer Versuche.** (Papierfabrikant Auz. **37**, 98, 1939.)

In der nativen Faser sind die Ketten so lang, daß Unlöslichkeit die Folge ist. Schweitzer-Reagens bewirkt durch Quellung Sprengungen und damit Löslichkeit der kürzeren Ketten. Deshalb ist das Nichtübereinstimmen der Anzahl der Glukoseeinheiten verständlich. Heß fand nach chemischer Bestimmung an der nativen Zellulose 10000, Staudinger bei der Viskosimetrie von Lösungen 3000, Krämer bei der Ultrazentrifugierung von Lösungen 1800. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Schuh, A. E., **Einiges über die Haftfähigkeit von Anstrichen auf Metallen.** (Farben-Ztg. **44**, 972, 1939.)

Starke Abhängigkeit von der Glätte oder Verankerungsfähigkeit in der Unterlage, ferner von der Art der meist vorhandenen nichtmetallischen Oberflächenschicht. Eine Schutzschicht kann an sich von der Farbe gut benetzt werden und dadurch fest am Farbfilm haften. Ihre eigene Kohäsion oder Adhäsion am Grundmetall ist aber meist gering. Manche Kunstharz-Einbrennlacke sind gegen Verunreinigungen der Unterlage empfindlicher als die alten Öllacke, weil sie sich weniger mit Ölen und Fetten vertragen.

Die Adhäsion ist stark abhängig von der Wasserdurchlässigkeit. Bei 25° C und einem Feuchtigkeitsgefälle von 90 Proz. treten in 24 Stunden durch 0,001 Zoll dicke Filme mg Wasser je Quadratzoll durch: Bei Cellophan und Azetylzellulose 300, Vinylazetat 115, Vinylchlorazetat 27, Leinöl 80, fette Öllacke 36—48, magere 17—24, Nitrolacke 15—87, Schellack 16. R. E. Lg.

Casimir, E., und C. Creanga, **Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften der auf natürlichem Wege aus dem Rohöl abgesonderten wachsartigen Rückstände (Erdölwachse).** (Petroleum **35**, 511, 1939.)

Die aus gewissen rumänischen Rohölen sich abscheidenden schwarzbraunen Massen ließen sich dadurch fast ganz von den asphaltischen harzartigen Bestandteilen befreien, indem man diese zwischen 100 und 120° C auf einer aktiven Bleicherde (Sondafin) adsorbieren ließ. Die so gereinigten Zeresine ähneln den aus Ozokerit hergestellten. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Lahaye, M., **Kolloider Schwefel.** (Chim. et Ind. **38**, Nr. 4, 1937.)

Zur Bekämpfung mit Oidium erhält diese Lösung Gummiarabikum und Kaolin, als Netzmittel Terpenalkohole und sulfoniertes Spermazeti. Die Vereinigung mit CuO_2 ist möglich, nicht aber die mit $KMnO_4$ oder As-Brühen. R. E. Lg.

Anonym, **„Cryo-Vac".** (Ind. Engng. Chem., News Edit. **17**, 293, 1939.)

Zur Umhüllung von Nahrungsmitteln, die der Tiefkühlung zu unterwerfen sind, stellen Dewey & Almy Chemical Co., Cambridge, Mass., dünne Ballons aus Latexkautschuk her. Die Gummihaut wird mit Vakuum in einen Kanister geeigneter Größe gespannt, die Speise eingelegt und unter Vakuum und warmem Wasser legt sich die Haut fest um die Speise herum an. Dann wird das Paket in die Kühlvorrichtung gebracht. Pr.

Smith, L. T., und H. V. Claborn-Washington, D. C., **Die Verwendung von Milchsäure.** (Ind. Engng. Chem., News Edit. **17**, 370, 1939.)

In den großen Molkereien fallen riesige Mengen von Molken an, die zum Teil auf Milchzucker verarbeitet werden. Durch Vergärung gewinnt man hieraus oder aus Maiszuckermelasse Milchsäure. Neben vielen pharmazeutischen und nahrungsmittelchemischen Anwendungen kommt die Gewinnung von Milchsäureestern in Frage, die als Lösungs- und Plastifizierungsmittel verwendbar sind. Man kann aber auch die Di-ester in monomeres Methylakrylat überführen und hiermit den Rohstoff für die Polymethylakrylate ebenso billig herstellen wie auf dem üblichen Wege der Synthese über das Zyanhydrin. Pr.

Anonym, **Gewinnung von Milchzucker aus Molken.** (Ind. Engng. Chem., News Edit. **17**, 373, 1939.)

A. Leviton vom Bureau of Dairy Industry, U. S. Dept. of Agriculture, gewinnt Milchzucker aus Molken durch Alkoholextraktion unter Rückgewinnung des Lösungsmittels. Bis zu 75 Proz. des Milchzuckers ist so erhältlich, dessen Qualität derjenigen des handelsüblichen entspricht. Molken-Trockenpulver wird mit 95 proz. Alkohol benetzt, in weiterem Alkohol aufgeschwemmt und rasch filtriert. Der Rückstand enthält ein an Vitamin B_2 und Riboflavin reiches Eiweiß, das als Hühnerfutter und als Ersatz für Hühnereiweiß zum Schaumschlagen benützt werden kann. Das alkoholische Filtrat ist an Laktose übersättigt; nach Zusatz von HCl und einigen Impfkristallen wird der reine Milchzucker zur völligen Auskristallisation gebracht, abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Pr.

Cathcart, W. H., und St. V. Luber-Chicago, **Das Einfrieren als ein Mittel, das Altbackenwerden von Brot zu verzögern.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 362, 1939.)

Tiefkühlung ist vom geschmacklichen Standpunkt aus die sicherste Art, das Altbackenwerden von Brot hintanzuhalten. Nach Geschmacksprüfungen von Sachverständigen läßt sich Brot, das 20 Tage bei — 22° oder 110 Tage bei — 35° gekühlt war, kaum

von frischem Brot unterscheiden und gut verkaufen. Die physikalische Prüfung der Quellfähigkeit ergibt aber ein anderes Verhalten als die Geschmacksprüfung; danach ist Brot bei — 22° nach 1 Tag bezüglich der Quellfähigkeit wie altbackenes Brot; bei — 35° war dies Ergebnis nach 8—10 Tagen zu verzeichnen, aber nach 60—70 Tagen bei — 35° wurden die physikalischen Eigenschaften besser. Die Veränderungen der Stärke, die die Quellfähigkeit beeinflussen, sind wichtig aber nicht entscheidend. Das Aroma des Brotes ist dagegen wichtig. Füllung des Kühlschranks mit CO_2 ist ohne Einfluß. Der p_H-Wert ändert sich kaum während der Kühlung. Besondere Maßnahmen sind beim Auftauen vorzunehmen. Das Brot muß hierbei auf jeden Fall in wasserdichtes Papier gewickelt sein, damit beim Auftauen kein Kondenswasser die Kruste durchfeuchtet. Nach dem Auftauen erfolgt das Altbackenwerden etwa im gleichen Tempo wie bei frischem Brot. Pr.

Bittenbender, W. A., E. F. Degering und P. A. Tetrault-Lafayette (Ind.), **Die bakteriziden Eigenschaften handelsüblicher Antiseptika. Einfluß des p_H.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 742, 1939.)

Mit wenigen Ausnahmen steigt der antiseptische Effekt verschiedenartiger Desinfektionsmittel mit fallendem p_H. Phenylmerkurinitrat $1:10^4$ ist gegenüber *Staphylococcus aureus*, z. B. bei $p_H = 3$, zehnmal wirksamer als bei $p_H = 7$. Entsprechende Bedingungen der Löslichkeit und Stabilität der Antiseptika bei dem betr. p_H sind selbstverständliche Voraussetzung. Pr.

Oppen, F. C., und H. A. Schuette, **Viskosimetrische Bestimmung der Feuchtigkeit von Honig.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 130, 1939.)

Verf. fanden das Viskosimeter nach Gibson und Jacobs (J. chem. Soc. **117**, 473, 1920) für diesen Zweck als besonders geeignet. Die Kugelfallmethodik unter genau definierten Bedingungen ergibt auf raschem und einfachem Wege Anhaltspunkte für diese Bestimmung. Zur Auswertung werden die nötigen Formeln und Kurventafeln mitgeteilt. Pr.

Smith, M. L.-Birmingham, Engl., **Die Prüfung von Zahnputzpulvern.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 155, 1939.)

Am besten geeignet ist eine Abreibmethode ("abrasive test"), bei der nach entsprechender Sichtung auf möglichst gleiches Korn das Putzpulver gegen eine Antimonplatte gerieben wird. Das Verfahren des Verf. ist gegenüber seinem ursprünglichen (J. Soc. chem. Ind. **54**, 269 T, 1935) etwas verbessert und ist unbedingt Versuchen an extrahierten Zähnen sowie Ritzhärteversuchen vorzuziehen. Pr.

Winckel, M.-Berlin, **Biologie und Technologie pflanzlicher Diätnährmittel.** (Chemiker-Ztg. **63**, 78, 1939.)

In dieser Arbeit ist der Hinweis interessant, daß die klare Filtration von Obst- und Gemüsesäften Trüben entfernt, die gerade wichtige Nährstoffe wie Vitamine enthalten. Man sollte daher nur die groben Trübstoffanteile, die ohnehin mit der Zeit sedimentieren, durch leichtes Zentrifugieren beseitigen, dagegen die in Suspension bleibenden Trübstoffe in den Säften belassen. Durch Erwärmen bis 66° werden schädliche Fermente abgetötet. Pr.

Reinicke, R.-Berlin-Steglitz, **Der Aufbau der Pektine in tetraëdrischer Darstellung.** (Chemiker-Ztg. **63**, 472, 1939.)

Anknüpfend an den Aufsatz von H. Bock (Umschau **1939**, 99) zeigt Verf., wie ungemein klar die Konstitution der Pektine sich nach dem Tetraëder-Modell von van't Hoff und Le Bel darstellen läßt. Theoretisch müßte es zwei spiegelbildlich gleiche Formen geben, die Pektine müßten danach optisch aktiv sein. Pr.

Roeder, H., **Fehler bei Ausführung der Labgärproben und deren Beseitigung.** (Dtsch. Molkerei-Ztg. **1935**, Nr. 35.)

Die Zurückziehung (Synärese) zum Käschen wird oft durch eine Kalkhaut, die nach der Reinigung mit Leitungswasser zurückbleibt, sehr stark behindert. Destilliertes Wasser kann durch Anlösung des Glases etwas Rauhigkeit bringen. Von Messingröhren erfolgt ein glattes Ablösen des Käschens. R. E. Lg.

Roeder, H., **Beitrag zur Frage der Käseblähung.** (Molkerei-Ztg. **1939**, Nr. 33.)

An der Hohlraumbildung sind nicht nur gasbildende Bakterien beteiligt.

Zugabe von größerer Menge festen Harnstoffs schwächt die Labgerinnung stark ab. Werden Harnstoffzugaben zu (labfreien) Gärproben gemacht, so tritt zuweilen trotz Säuerung bis 35 S.-H. keine Gerinnung ein.

[Hier ist die bekannte dispergierende Wirkung größerer Harnstoffmengen auf Kasein in Rechnung zu setzen. Ref.] R. E. Lg.

Martin, J. T., und F. Tatterfield, **Fortschritte auf dem Gebiet der Insektenvertilgungsmittel.** (Fette u. Seifen **46**, 591, 1939.)

Trotz aller Bemühungen hat sich das $PbHAsO_4$ noch nicht ersetzen lassen. Es ist wetterfest und kann in gleichbleibender, sehr disperser Form hergestellt werden. Von den organischen S-Verbindungen würden die Thiazine sehr brauchbar sein, wenn ihre Anhaftbarkeit verbessert würde. Männliche und weibliche Insekten sprechen auf einige Gifte verschieden an. Gewöhnung an Blausäure usw. ist festgestellt worden. R. E. Lg.

Luckow, C., **Über das Wesen des Katadyn-Verfahrens.** (Pharmaz. Zentralhalle **80**, 593, 1939.)

Das auf einer großflächigen Unterlage ausgebreitete metallische Silber geht (praktisch) nicht in Lösung, wenn es die vorbeifließenden Spirituosen altert. Im Gegensatz zu zugesetzten dosierten Mengen von Silbersalzen hat es nur katalytische Wirkungen. Eine Filterung erfolgt bei diesem Verfahren nicht. R. E. Lg.

Anonym, **Gewinnung von Blutalbumin.** (Farben-Ztg. **44**, 885, 1939.)

Neben dem Blutmehl wird in den dänischen Schweineschlachtereien auch Blutalbumin gewonnen. Fibrin wird durch Filtration entfernt oder durch Zusatz einer kalkfällenden Säure an der Gerinnung gehindert. Trocknung im Vakuum bis auf 10 Proz. Wassergehalt, dann Versprühen. Der Stoff eignet sich besonders zur Sperrholz-Verklebung. R. E. Lg.

Kliewe, H., und H. J. Hillenbrand, **Über die entwicklungshemmende und keimtötende Wirkung gerbstoffhaltiger Drogen.** Dtsch. Apotheker-Ztg. **1939**, Nr. 17.)

20 Auszüge gerbstoffhaltiger Drogen und Frischpflanzen, deren p_H-Werte zwischen 5 und 7 lagen, wurden untersucht. Die Filterrückstände schimmel-

ten, trübten und faulten verschieden schnell und verschieden stark. Unterschiedlich war auch ihr Verhalten gegenüber Typhusbazillen. Höherer Gerbstoffgehalt brachte bessere entwicklungshemmende und keimtötende Wirkungen. Eine zum Vergleich herangezogene wässerige Tanninlösung tötete Typhusbazillen (bestimmt nach der Suspensionsmethode) als 1proz. Tanninlösung in einer Stunde, als 2proz. Tanninlösung in einer Viertelstunde. Staphylokokken eines besonders widerstandsfähigen Stammes erforderten längere Zeiten zur Abtötung. Hinsichtlich ihrer antibakteriellen Kräfte verhielten sich gerbstoffhaltige Drogen wirksamer als solche, deren Hauptbestandteile ätherische Öle sind. [Kolloidchemische Betrachtungen würden zu der Frage führen, wie die Gerbstoffe den Nährboden beeinflussen. Es wäre denkbar, daß der „gegerbte" Nährboden schlechtere Wachstumsbedingungen für die Keime bietet und deshalb steril erscheint. Gerade diese Umbildung des Nährbodens spielt wohl bei der praktischen Anwendung der Gerbstoffe in der Therapie der Haut- und Schleimhautentzündungen und -infektionen eine größere Rolle, als die primäre Keimtötung. Die Ausdehnung der wichtigen Versuche der Verfasser auf synthetische Gerbstoffe wäre interessant. Der Ref.] R. J.

n) Wasser.

Kooijmans, J., **Korrosion und Schutzschichtbildung durch Leitungswasser.** (Gas- u. Wasserfach **81**, 611 und 628, 1938.)

Die Versuche von J. Tillmans (1929) mit künstlich hergestelltem Wasser verschiedenen Härtegrades haben den Fehler, daß die im Leitungswasser vorhandenen organischen Kolloide fehlen. Diese erhöhen, wie Kontrollversuche mit Zusätzen von Humus oder Gelatine zeigen, erheblich die Haltbarkeit der sich bildenden übersättigten Lösungen. Ihre Wirkung ist stärker als die der kolloiden SiO_2, an welche H. Lührig (1927) gedacht hatte. Es werden auch Gründe gegen die Theorie von Tillmans angeführt, wonach CO_2 durch entstehendes Fe $(OH)_3$ adsorbiert werde, was zur $CaCO_3$ Ausscheidung Anlaß gäbe. Dabei würde es unverständlich bleiben, daß zuerst eine $CaCO_3$-freie Rostschicht entsteht.

Kooijmans nimmt einen periodischen Vorgang an: 1. Starke Fe-Auflösung (Ferrobikarbonat). — 2. $CaCO_3$-Ausscheidung. — 3. Oxydation des Ferrobikarbonats (Erfolg: Schwache Fe-Auflösung). — 4. Herausdiffundieren der CO_2, Hineindiffundieren des O_2. — Darauf beginnt der Kreislauf wieder mit der ersten Stufe. [Von den Übersättigungen, welche diesen aus gewöhnlichen Gleichgewichten errechneten Vorgang stark überlagern können, ist nun nicht mehr die Rede.]

Eine wirksame Schutzschicht bildet sich nur bei langsamer Entstehung. Dann bildet sich $CaCO_3$ in kristalliner Form, sonst in amorpher. Es wird angenommen, daß nur das kristalline $CaCO_3$ eine Verkittung zwischen den Fe$(OH)_3$-Teilchen und zwischen diesen und der Eisenoberfläche schafft. Bei den zuweilen auftretenden $CaCO_3$-freien Schutzschichten wird angenommen, daß das sich hier zeigende Ferrokarbonat kristallin sei und die Kittwirkung des kristallinen $CaCO_3$ übernähme. [Denkt man an den Einfluß der Zeit auf die Bildung der Edelpatina und glänzender galvanisch niedergeschlagener Metalle, so sollte gerade die Ausbildung von Kristallen für die Ausbildung einer geschlossenen Schutzschicht ungünstig sein. — Bei letztem äußern sich Zusätze organischer Kolloide günstig. Sie könnten auch bei der Schutzschichtbildung von Bedeutung sein. Ref.]

Mikroorganismen können Sulfate reduzieren: $4\,Fe + 4\,H_2O + SO_4'' \rightarrow 3\,Fe(OH)_2 + FeS + 2\,OH^-$. Die Organismen brauchen dazu einen H-Spender. An der Kontaktstelle Fe-Wasser entsteht atomerer H. [Das Fe wird als homogen in Rechnung gesetzt. Galvanische Mikroelemente sind aber beim technischen Eisen immer vorhanden und begünstigen das. Ref.]

[Der Berichterstatter hat in den Rohren einer Papierfabrik Schutzschichten gesehen, die aus sehr vielen papierdünnen hochglänzenden Einzelschichten bestanden, die sich leicht voneinander abheben ließen.] R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Agde, G., und K. E. Vetter, **Untersuchungen zur Frage der Ursachen der Braunkohlenbrikettbildung.** (Braunkohle **38**, 265, 1939.)

Es stehen sich gegenüber die Deutung von J. L. Blum (1931), wonach die Bindung durch die vorhandenen Huminsäuren bedingt ist, und die Kapillartheorie von Kegel (1932), der auch A. Fritzsche beigetreten ist, wonach wässerige Haftfilme dafür verantwortlich zu machen sind. Die Entscheidung fällt zugunsten der Blum'schen Deutung. R. E. Lg.

Paschke, M., **Neues aus der Metallurgie des Eisens und ihre Beziehungen zur Braunkohle.** (Braunkohle **38**, 565, 1939.)

Braunkohlengas brennt mit nichtleuchtender Flamme. Im Siemens-Martin-Ofen wird jedoch die Wärme in der Hauptsache durch die Strahlung der in der Flamme verteilten festen Teilchen, besonders des verbrennenden Kohlenstoffs, an das Bad übertragen. Zu den Karburierungsmitteln, die man deshalb im Gas verteilt, gehört besonders auch der Braunkohlenstaub. Während bei der Verbrennung von reinem Gas-Luft-Gemisch nur eine Volumenreaktion erfolgt, werden die Vorgänge nach Zusatz des Staubes verwickelter. Die höhermolekularen Kohlenstoffverbindungen des Staubteilchens werden durch die Erhitzung zersetzt und vergasen. Die Zündung dieser Gase und Dämpfe beschleunigt die Zersetzung. Es hinterbleibt ein kleiner, kohlenstoffreicher, koksartiger Rückstand von dem die erwünschte Strahlung ausgeht. — Wegen der sich vermehrenden Flugasche ist ein Bau von Kammern mit größerem Durchgangsquerschnitt empfehlenswert. R. E. Lg.

Hock, H., Clausthal, **Über verschiedene Einflüsse bei der Herstellung stückfester Braunkohlenkokse.** (Braunkohle **38**, 581, 1939.)

Die aus der Teergewinnung hervorgehenden Stückkokse haben für die Metallurgie große Bedeutung erlangt. Um sie stückfest verpressen zu können, muß der Wassergehalt der Brikettierkohle auf 6 bis 8 Proz. herabgesetzt werden. Höherer Bitumengehalt der zu verschwelenden Briketts wirkt nicht günstig, sondern beeinträchtigt die Festigkeit durch die bei der Entgasung entstehende Auflockerung der Preßlinge. R. E. Lg.

Morton, A. A., **Ein wirksamer Rührkolben.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 170, 1939.)

Die Form des Kolbens ist für ein gründliches Rühren ebenso wichtig wie diejenige des Rührers. Bei Kolben von 0,5—2 Liter Inhalt bewährte sich

besonders die Anbringung von 4 vertikalen nach innen gedrückten Rippen von etwa 75—100 mm Länge, 6—25 mm Eindrücktiefe und 37 mm Breite an der (äußeren) Basis. Im einzelnen hängt die Formgebung dieser Falten oder Rippen von der gewünschten Rührgeschwindigkeit ab. Besonders an schweren Suspensionen läßt sich die gute Wirkung dieser Kolbenform beobachten. Pr.

Downs, C. R.-New York, **Luftkonditionierung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 134, 1939.)

Bei der Luftkonditionierung in Wohnungen empfiehlt sich ein im Text beschriebener Apparat, bei dem eine 40proz. $CaCl_2$-Lauge über grobe kristallisierte $CaCl_2$-Stücke („Caloride" genannt) umgepumpt wird. Dadurch wird Luft von definiertem Feuchtigkeitsgehalt erhalten. Da diese Luft aus dem $CaCl_2$ einen muffigen Geruch annehmen kann, werden die Würfel mit einem Zusatz von Aktivkohle angefertigt. Eine Entstaubung und Entkeimung wird beim Durchgang der Luft durch die Lauge gleichzeitig bewerkstelligt. Pr.

Downs, C. R., und J. W. Spiselman-New York, **Luftkonditionierung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 681, 1939.)

Sehr eingehende Beschreibung des „Calorider"-Verfahrens in Fortsetzung von der Arbeit an gleicher Stelle auf S. 134. Abschnitte: „Calorider"-Verfahren ohne Regeneration; Erzeugung von „Caloride"; der regenerative „Calorider". — „Caloride" ist ein 72 proz. $CaCl_2$, überwiegend in Form des Dihydrats, mit einem geringen Zusatz aktiver Kohle zur Aufnahme unerwünschter Gerüche. Pr.

Stroebe, G. W., E. M. Baker und W. L. Badger-Ann Arbor, Mich., **Wärmeübergangskoeffizienten an Filmen siedenden Wassers in einem vertikalen hohen Rohrverdampfer.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 200, 1939.)

Die Versuche wurden ausgeführt an einem 6 m hohen Kupferrohr von 51 mm Durchmesser. Die Wärmeübergangskoeffizienten lagen über Erwarten hoch und stets höher als die entsprechenden Zahlen für Dampf. Einen starken Einfluß auf den Wärmefluß übte die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und ihre Benetzungsfähigkeit für die Heizfläche aus, jedenfalls bei dieser Verdampferform. Pr.

Kühnel, J., **Sedimentäre Kieselgesteine, Hornsteine und das Feuersteinproblem.** (Z. Dtsch. geol. Ges. **91**, 207, 1939.)

Die SiO_2 von Thermalquellen wurde bei deren Zusammentreffen mit Meerwasser ausgeflockt. [W. Wetzel, **91**, 231 lehnt diese Theorie ab.] R. E. Lg.

Heinrich, F., **Über Aufarbeitung von Industrie-Putzmaterialien.** (Chem. Fabrik **11**, 320, 1938.)

Deutschland verbraucht jährlich 20000 t Putzwolle. $^1/_3$ bis $^1/_2$ könnte wiedergewonnen werden. Bei Seife-Soda-Reinigung sowie bei Entölung durch Ausschleudern mit Heißdampf leidet die Saugfähigkeit. Das Öl ist oft emulgiert und deshalb schwer aufzuarbeiten. Diese Nachteile fallen weg beim Extrahieren mit Benzol oder gechlorten Kohlenwasserstoffen und Nachspülen mit Wasser. R. E. Lg.

Witzmann, H.-Berlin-Dahlem, **Beitrag zur Messung der Porosität von Filtern.** (Chem. Fabrik **12**, 345, 1939.)

In dieser ausgezeichneten Studie wird zunächst gezeigt, daß die Filter in den seltensten Fällen eine reine Siebwirkung ausüben, so daß man aus der Teilchengröße des Rückstandes keinen Schluß auf die Porenweite ziehen kann. Die Berechnung der mittleren Porenweite aus dem Flüssigkeitsdurchtritt nach Poiseuille's Gesetz ist durch verschiedene Umstände erschwert; insbesondere wenn es sich um die Prüfung von Papierfiltern handelt, läßt sich die Dicke des nassen Filters schwer messen; Blockierungsphänomene und kapillarelektrische Erscheinungen können in allen Fällen stören. Für Papierfilter findet man interessante Angaben über die untere Grenze der Porenweiten, die sich aus der Methode des kapillaren Aufstiegs berechnen lassen. Diese Werte sind für verschiedene Flüssigkeiten verschieden, da Papierfilter verschieden quellen. (An keramischen Filtern sind gerade diese Versuche vom Verfasser nicht gemacht worden.) Das Luftblasenverfahren wird nur kritisch besprochen. Gerade auf Grund von Knöll's Arbeit (Kolloid-Z. **86**, 1, 1939) wird erwähnt, daß man so nie zu Absolutwerten gelangt. Die sichersten Ergebnisse glaubt Verf. aus dem Luftdurchgang nach Poiseuille's Gesetz zu finden. Die bei Flüssigkeitsdurchgang auftretenden Störungen fallen hier fort. Filter jeder Art (außer den Filtermembranen, die eine Lufttrocknung ohne Strukturänderung nicht vertragen), lassen sich so messen. Es zeigte sich als völlig zulässig, gröbere Filter schichtenweise in beliebiger Zahl aufeinander zu legen, da die Beziehung Luftdurchgangsmenge: Druck streng linear verläuft, die relative Kapillarenlänge — gegeben durch die Dicke des Filters — also rein additiv eingesetzt werden kann. (Dem Ref. erscheint es interessant, daß eine ziemlich gute Übereinstimmung der Porenweiten vom Verf. gefunden wurde zwischen seinen Werten für Luftdurchlässigkeit von Glasfiltern und Versuchen des Referenten, die nach dem alten Bechhold'schen Blasendruckverfahren gefunden wurde, wenn die ganze Filteroberfläche unter einer Flüssigkeit gleichmäßig gaste. Beim Blasendruckverfahren lagen die Durchmesserwerte gleich oder höher, und dabei sind nach Knöll diese Werte immer kleiner als die wirklichen Werte. Daraus scheint hervorzugehen, daß mit der Luftdurchlässigkeitsprüfung nach Poiseuille eine sehr große Zahl von Poren ihrem Mittelwerte nach wirksam werden, die nach dem Blasendruckverfahren gar nie in Erscheinung treten.) Pr.

Waeser, B.-Strausberg, **Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen. 5. Filtervorrichtungen (und Pressen).** (Chem. Fabrik **12**, 353, 1939.)

Kurze Übersicht über die wissenschaftlichen Arbeiten und Patente von 1933 bis 15. März 1939. Pr.

Seidl, J., **Maschinelle Entwässerung von Torf nach dem Thanner-Verfahren.** (Brennstoff- u. Wärmewirtsch. **21**, 183, 1939.)

Um den Torf für Brennzwecke geeignet zu machen, muß man ihn vom größeren Teil der 90 Proz. Wasser befreien. Beim Madruck-Verfahren wurde der Rohtorf vor der Pressung mit trockenem Torfgrieß umhüllt. Letzterer wirkt als Kanalbildner, so daß das Wasser bei nicht allzu hohem Druck leichter abfließt. A. Thanner wendet für diese Vorentwässerung Dünnschichtpressen an, wobei die Einpuderung mit Torfgrieß beibehalten wurde. R. E. Lg.

Racicot, P. A., und C. S. Ferguson-Boston, **Ein wirksames Entschäumungsreagens.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 380, 1939.)

Als wirksames Agens bei der Belüftung von Eiern und Fleischextrakten zum Zwecke der NH_3-Bestimmung ergab sich Oktylalkohol, dem man im Verhältnis 1:1:2 festes Paraffin und Petrolatum zusetzte. Man braucht etwa einen 2proz. Zusatz. Die Mischung wirkt auf Nessler's Reagens nicht ein. Pr.

Russell, J., und R. E. Stauffer-Rochester (N. Y.), **Die Konstruktion von Elektrodialyse-Apparaten.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 459, 1939.)

Es wird gezeigt, wie man auf einfache Art je nach Wunsch Elektrodialysatoren aus den paßfertigen Flanschrohren von Pyrexglas (Corning) mit den betreffenden Metallarmaturen aufbauen kann. (Entsprechende Anordnungen sind aus den vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. hergestellten technischen Rohrleitungen für andere Apparate seit längerer Zeit angewandt worden; auch für den vorgenannten Zweck wäre dies ohne weiteres möglich; vgl. z. B. H. Dieterle, Kolloid-Z. **86**, 31, 1939; F. Sieper, Chem. Fabrik **11**, 545, 1938. — Ref.) Pr.

White, J. F.-Boston, **Silika-Aerogel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 827, 1939.)

Bei der Herstellung von Silikagel kann man im gequollenen, ungetrockneten Zustand das Wasser durch Alkohol ersetzen und dann im Autoklaven trocknen. Man erhält so ein Produkt mit 94 Proz. Porenvolumen und vom spez. Gew. etwa = 0,1; es sollen aber spez. Gewichte bis zu 0,036 erreicht worden sein. Bei höherer Temperatur ist dieses Material für Wärmestrahlung ziemlich durchlässig. Mischt man Siliziumpulver, dessen Korn etwa zwischen Sieb Nr. 60 und 400 liegt, dem nassen Gel zu, so trocknet es in die feste Masse hinein und sorgt durch Reflexion und Abschirmung der einfallenden Wärmestrahlen für eine weitgehende Isolationsfähigkeit des Fertigprodukts bis hinauf zu Temperaturen von 222° C. Die Teilchengröße des Aerogels ist ziemlich belanglos, aber es ist günstig, Teilchen weitgehend verschiedener Größe in guter Durchmischung anzuwenden. Die Wärmeleitfähigkeit des Aerogels ist geringer als diejenige ruhender Luft. Verwendet man das Aerogel zur Isolierung von Kühlschränken, die mit Kohlensäureeis gekühlt sind, so scheidet sich nach zweijährigem Gebrauch noch kein Wasser in den Poren des Isolierstoffs aus. Pr.

Shepherd, C. B., und C. E. Lapple-Wilmington, Del., **Fließvorgang und Druckabfall in Zyklon-Staubsammlern.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 972, 1939.)

In dieser umfassenden Studie wird über Versuche mit einem 12zölligen Zyklonapparat aus Glas berichtet. Man beobachtet außen eine abwärts gerichtete Spirale von Staubteilchen und im Inneren eine aufsteigende Spirale größerer Geschwindigkeit. Die Drehgeschwindigkeit unterhalb der unteren Austrittsöffnung ist dem Quadrat des Radius umgekehrt proportional. Ist Staub vorhanden, so fällt der Druckabfall im Zyklon erheblich, z. B. um 16 Proz. bei einer Staubkonzentration von etwa 42—63 g/cbm. Baut man ans Ausgangsende und am Anschluß unterhalb vertikale Scheidewände ein, die hier die Rotationsbewegung brechen, so läßt sich der Druckverlust bis zu 50 Proz. verringern. Für weitere Messungen und Verbesserungsvorschläge sei auf das Original verwiesen. Pr.

Bible, H. H., M. A. Witte und J. W. Donnell-Norman, Oklahoma, **Filtergeschwindigkeit von Ton-Öl-Schlämmen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1007, 1939.)

Das technische Problem der Filtration von Ölen und Erdölen durch Bleicherde ist von großer Bedeutung; 1935 werden > 310000 T Tonnen so behandelt. Das Poiseuille'sche Gesetz gibt nicht mit der notwendigen Genauigkeit die Unterlagen für zu ermittelnde Filtergleichungen ab, weil es wohl auf den Filterkuchen zutrifft, nicht aber auf das Filtertuch. Der Tuchwiderstand kann in einem einzigen Arbeitszyklus der Filterpresse von 8 bis 40 Proz. des Gesamtwiderstandes ansteigen. Im Tuch kann turbulente Strömung auftreten, während im Bleicherdekuchen stets laminarer Fluß beobachtet wurde. Bei den meisten der hier studierten Fälle ordneten sich die Ergebnisse in die empirische Gleichung: $V^{1,33} = K \cdot \theta$ ein (V = Durchgangsvolumen, θ = Filterzeit); und zwar bezieht sich dies auf die Summe der Widerstände in Kuchen + Unterlage. Eine Kompression der Tonteilchen war nie festzustellen. Die Viskosität der Erdöle schwankt sehr stark und macht die Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten, wenn das Poiseuillesche Gesetz nicht streng gilt, zur Zeit unmöglich. Man muß also von Fall zu Fall bilogarithmische graphische Darstellungen der Filtervorgänge aufzeichnen. Sind Druck und maximale Dicke des Kuchens konstant, so kann man auf diese Weise die Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit von der Viskosität ermitteln. Pr.

Carman, P. C.-Rondebosch, Südafrika, **Die Wirkungsart von Filterhilfsstoffen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1047, 1939.)

Fortsetzung der Arbeit ebenda **30**, 1163 (1938); Ref. Kolloid-Z. **87**, 99 (1939). — Setzt man Kieselgur zu einem Filterkuchen, der aus reinen Quarzteilchen von 3 bis 10 $\mu \ominus$ besteht, so ändert sich die Durchflußgeschwindigkeit genau nach dem Zustand der Porosität des Filterkuchens. Der Filterwiderstand ändert sich hier bei den starren Rückstandsteilchen nicht anders als bei zusammendrückbaren Teilchen mit zugesetztem Filterhilfsstoff. Dies beweist, daß die Hauptfunktion des letzteren darin besteht, die Porosität des Filterkuchens zu erhöhen. Die hochgradige Porosität des Filterhilfsstoffs ist viel wichtiger als die etwa beiläufig vorhandenen Hilfseigenschaften wie Adsorptions- oder Koagulationsfähigkeit. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

v. Gelei, G., **Neue Silbermethoden im Dienste der Protistenforschung.** (Z. wiss. Mikroskopie **56**, 148, 1939.)

Durchtränkung mit ammoniakalischen Lösungen organischer Silberverbindungen. Als Reduktionsmittel Pyrogallolkarbonsäure. R. E. Lg.

Wolf, J., **Über die Herstellung mikroskopischer Präparate der Oberflächen verschiedener Objekte mit Hilfe der Adhäsionsmethode.** (Z. wiss. Mikroskopie **56**, 181, 1939.)

Das angeblich „ganz neue Prinzip" beruht darauf, Zelloidinlösung aufzugießen, nach dem Trocknen abzuziehen und diesen Reliefabguß zu mikroskopieren. [T. Takashima, J. Iron Steel Inst. Japan, **24**, 528, 1938 hatte dieses Verfahren bei Metallen angewandt.] R. E. Lg.

Correns, A. E., **Beitrag zur Silberreaktion der Ranvier-Kreuze der peripheren markhaltigen Nerven unter Berücksichtigung der Vitamin-C-Reaktion.** (Z. mikr.-anat. Forschg **45**, 376, 1939.)

Bei der Behandlung des markhaltigen peripheren Nervens mit $AgNO_3$ und nachfolgender Belichtung treten an den schmalen markfreien „Einschnürungen" dunkle kreuzartige Niederschläge auf (Ranvier 1875). Sie bestehen in der Hauptsache aus Photochlorid, ebenso wie die Frommann'schen Streifen im unhüllten Teil des Achsenzylinders. Die Beteiligung des Vitamin C am Aufbau dieser Strukturen wird bestritten. Obgleich das Schrifttum über die Irreführungen, welche durch die Verlagerungen bei solchen Niederschlagsbildungen veranlaßt werden können, erwähnt wird, ist kaum angedeutet, daß es sich bei beiden Erscheinungen um Artefaktbildungen handelt [die in Modellversuch mit Gelatinegallerte nachgemacht werden können]. Nach kürzerer Belichtung kann man das latente Bild mit Hydrochinon physikalisch entwickeln. Diese Nachbehandlung ist jedoch nicht notwendig, jene Strukturen zu erzeugen. Sie waren im AgCl (oder anderen unlöslichen Silberverbindungen) schon vorgebildet.
R. E. Lg.

Bank, O., und H. G. Bungenberg de Jong-Leiden, **Untersuchungen über Metachromasie.** Protoplasma **32**, 489, 1939.)

Schon die informativen Vorversuche mit zahlreichen Farbstoffen und Kolloiden lassen erkennen, daß die Erscheinung bedingt wird durch eine Wechselwirkung zwischen Farbstoffkation und entgegengesetzt geladenem Kolloidanion (resp. nach den an Zahl zurücktretenden Versuchen auch zwischen Farbstoffanion und Kolloidkation). Durch Größe und Vielwertigkeit besonders wirksam ist das Kolloidanion, dessen Einfluß außer auf der zunehmenden Ladungsdichte auch auf der Art seiner ionogenen Gruppe beruht. Die aufgestellten Reihen der Ladungsdichte und der Eignung zur Erregung von Metachromasie stimmen in allen Fällen überein, in denen der Unterschied der Ladungsdichte nicht gar zu gering wird (Arabinat und Pektinat). Nach der Art der ionogenen Gruppen wächst die Eignung zum Erreger der Erscheinung in der Reihe:

$$CO_2H < PO_4 < SO_4.$$

Die Aufhebung der Erscheinung unterliegt Ionenregeln, indem in der meist untersuchten Kombination (s. oben) die Wirkung des Farbstoffkations die des Kolloidanions überwiegt und mit der Wertigkeit zunimmt (Sonderstellung des H^+: stärkere Aufhebungswirkung als Zweiwertige). Neben elektrischen sind aber auch van der Waals'sche Kräfte bei der Metachromasie beteiligt (verstärkte Wirkung von Alkoholen mit längerer C-Kette). Bemerkenswerte Möglichkeiten ergeben bereits die diskutierten biologischen Anwendungen.

Im Anhang wird bei Untersuchung der Ursache der Metachromasie am Beispiel des Toluidinblau die im adsorbierten Zustande erfolgende Aggregation der Farbstoffionen mit Hilfe der van der Waals'schen Kräfte als die Folge der vorangehenden Elektroadsorption betrachtet. —r.

Bancelin, J., und Y. Crimail, **Unterscheidung der gefällten (Kompositions-) und der mechanisch gemischten (Misch-) Pigmente aus Titandioxyd und Bariumsulfat.** (Chim. et Ind. **42**, 20, 1939.)

Das nach Goldschmidt gefällte Präparat färbt sich mit Methylviolett gleichmäßig grauviolett an. Im Mischpräparat erkennt man unter dem Mikroskop die violetten TiO_2- und die ungefärbten $BaSO_4$-Teilchen nebeneinander. R. E. Lg.

Rypáček, Vl., **Eine neue histologische Methode: Nachweis von Oxalsäure-Idioblasten mittels Reduktion von Silbernitrat.** Planta **29**, 617, 1939.)

Behandlung der Pflanzenteile mit 0,1 n $AgNO_3$. Das Silber scheidet sich als zusammenhängende Schicht auf der Zelloberfläche aus. [Das ist eine exogene Reaktion, da die Konzentration des $AgNO_3$ im Vergleich zu derjenigen der Oxalsäure viel zu gering ist, um eine endogene Reaktion zu veranlassen. Ref.] R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

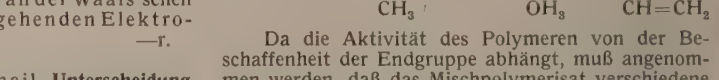
Bolland, J. L., und H. W. Melville-Cambridge, **Über den Mechanismus der Polymerisation des Chloroprens.** (Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 201, 1939.)

Vor der eigentlichen Photopolymerisation von Chloropren beobachtet man bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 2537 Å in die gasförmige Substanz das Auftreten eines Nebels, welcher eine Wolke von Polymeren darstellt, die durch das im Hahnfett, Manometern usw. vorhandene Hg angeregt wurde. Das Hg haftet am Polymeren, ist es verbraucht, bricht diese Reaktion ab, und es beginnt die eigentliche Photopolymerisation bei einer Einstrahlung von ungefähr $2 \cdot 10^{20}$ Lichtquanten. Diese geringe Wirksamkeit beruht teils auf der schwachen Lichtabsorbtion, teils auf der Unwirksamkeit des Primärprozesses. Langsam steigt die Ausbeute an bis zur maximalen Quantenausbeute 7.

Die Polymerisation findet im Polymeren selbst statt. Diese Annahme prüfen die Verff. auf folgende Weise: Es wird durch Bestrahlung ein Film von Polymethylmethakrylat erzeugt und weiterhin in Anwesenheit dieses Filmes Chloroprendampf bestrahlt. Nun polymerisiert das Chloropren ohne Auftreten einer Induktionsperiode. Der Intensitätsexponent der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Lichtintensität ab. Weil sein Betrag unter 0,5 fällt, muß ein zusätzlicher Prozeß, z. B. Diffusion, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Der Dampf wandert also durch das Methylmethakrylat an die Gefäßwand, man kann das beweisen, indem durch Evakuieren des Gefäßes der polymere Film sich infolge seines Chloroprendampfgehaltes aufbläht. Nach dem Abschalten des Lichtes läuft die Reaktion im Dunkeln weiter. Temperaturerhöhung bis zu 75° hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zerstörung der aktiven Keime.

Wenn aktives Polymethylmethakrylat niedergeschlagen wird, so wächst auf ihm nach Entzug des Monomeren Chloropren weiter. Dieser Vorgang ist wechselseitig unbegrenzt fortsetzbar.

Eine Addition in 1:2 Stellung scheint wahrscheinlich:



Da die Aktivität des Polymeren von der Beschaffenheit der Endgruppe abhängt, muß angenommen werden, daß das Mischpolymerisat verschiedene Empfindlichkeit gegen Gifte besitzt. Beweis: Eingestrahltes Licht hindert weitere Polymerisation, wenn Chloropren als letztes auf den Film aufpoly-

merisiert wurde. Eine kleine Zahl eingebauter Fremdmoleküle gestatten es, so Mischpolymerisate unter Erhalten ihrer wichtigsten mechanischen und chemischen Eigenschaften zu stabilisieren.
Ueberreiter.

Breitenbach, J. W.-Wien. **Der Polymerisationsvorgang.** (Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 204, 1939.)
Tabellarische Übersicht über das ganze Arbeitsfeld unterteilt nach den methodischen Verfahren, mit Literaturangaben. Pr.

Matheson, L. A., und W. C. Goggin-Midland, Mich., **Die elektrische Anwendung von Polystyrol.** (Ind Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 334, 1939.)
Beschreibung der vielfältigen Anwendbarkeit des monomeren und polymeren Styrols $C_6H_5 \cdot CH{:}CH_2$ für die verschiedensten elektrischen Isolierzwecke. Vorzüge sind beim Polystyrol: kleiner Verlustwinkel, hohe dielektrische Festigkeit, Widerstand gegen Lichtbogenbildung und geringe Wasseraufnahme. Besprechung der Eigenschaften der Stoffe selbst und ihrer Eigenschaften bei den möglichen Anwendungsformen. Pr.

Strain, D. E., R. G. Kennelly und H. R. Dittmar-Wilmington, Del., **Methakrylatharze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 382, 1939.)
Das polymere Methylakrylat ist ein hartes starres Harz hoher Zugfestigkeit, das erst bei $> 100^0$ erweicht. Mit steigendem Molekulargewicht der als Ester gebundenen Alkohole werden die Polymere weicher und plastischer. Auch die Fähigkeit, Filme zu bilden und gut zu kleben, wechselt je nach Art des Alkohols. Je höher die Molekulargewichte, desto löslicher werden die Polymere in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Harze vertragen sich gut mit vielen anderen Harzen und Plastifizierungsmitteln. Die Filme sind schnell trocknend, farblos, nicht vergilbend, zäh, haltbar und von guter elektrischer Isolierfähigkeit. Für Klebstoffe und Überzüge ohne Lösungsmittelzusatz schmilzt man die höheren Methakrylate mit harz- oder wachsartigen Flußmitteln, oder man stellt wässerige Emulsionen der Kunstharze her. Pr.

Schoenfeld, F. K., A. W. Browne jr. und S. L. Brous, **Neue Entwicklungen von Koroseal.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 964, 1939.)
Die Eigenschaften der plastischen Masse „Koroseal" (= γ-Polyvinylchlorid) auf physikalischem, chemischem und elektrischem Gebiet lassen sich durch geeignete Plastifizierungsmittel, Pigmente und sonstige Zusatzstoffe weitgehend abwandeln. Es gibt dem Kautschuk sehr ähnliche Mischungen, die man nach den Arbeitsgängen der Gummiindustrie mahlen, kalandern, spritzpressen und formen kann, ohne nachherige Vulkanisation. Koroseal ist sehr widerstandsfähig gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Oxydationsmittel und korrodierende Reagenzien. Pr.

Seebach, F.-Erkner, **Über Phenolharze. II.** (Chemiker-Ztg. **63**, 69, 1939.)
Fortsetzung der Arbeit Chem. Ztg. **62**, 569, 1938; Ref. Kolloid-Z. **87**, 96. Als „one-step"-Harze bezeichnet man diejenigen Resole aus einem Phenol und Formaldehyd, die bei Erhitzung über 100^0 erhärten. Die Novolake sind „two-step"-Harze, die durch erhöhte Temperatur nicht hart werden, sondern erst dann, wenn man Hexamethylentetramin zusetzt. — Resole löst man am besten in Alkohol-Benzol-Gemischen, eventuell unter Zusatz von Ameisensäure. Eingedampfte Lösungen von Resolen und Novolaken sind in gewissen Salzen, z. B. 50proz. Anilinchlorhydratlösung, löslich. Beim Kochen darin härtet das Harz nicht. Resollösungen enthalten hitze-empfindliche CH_2OH-Gruppen und dürfen bei der Resolkochung nicht über einen gewissen Grad erhitzt werden; in Novolaken fehlen solche reaktionsfähigen Gruppen, daher die Unempfindlichkeit gegen Erhitzen. Alkalische Kontaktsubstanzen erleichtern die Anlagerung von CH_2OH-Gruppen, saure Kontaktsubstanzen führen zu Kondensationsprodukten ohne solche Gruppen. Bei Novolaken tritt das Wachstum der Moleküle eben durch Hexamethylentetramin ein. Novolak und Resol sind an und für sich polaren Charakters, aber beim Preßvorgang gehen sie über Resitole in Resite über, wobei der polare Charakter verloren geht. Nur bei extrem hohem Erhitzen auf $> 300^0$ findet auch im Novolak eine Konsistenzänderung statt, die zur Bildung fluorenartiger Stoffe führt, welche im Fluoreszenzlicht stark leuchten; normal behandelte Novolake zeigen diese Erscheinung nicht. — Seitenketten im Phenol stören bei der Härtung. Technisch wirkt sich das Sperrigerwerden der Moleküle in geringerer Festigkeit aus. Dasselbe gilt für die Azetylierung der OH-Gruppen. Pr.

Anonym, **Vollsynthetische Kunstfasern.** (Chemiker-Ztg. **63**, 71, 1939.)
Die „Nylon"-Fasern des Dupont-Konzerns in Amerika sind vollständig synthetische Kunstfasern (USA. P. 2130946, 2130947, 2130948). Aminomonokarbonsäuren, bei denen die NH_2- und die CO.OH-Gruppe möglichst entfernt voneinander stehen, werden in der Hitze in einer N_2-Atmosphäre polymerisiert. Die Fasern sind reißfest, elastisch, geschmeidig, glänzend und unabhängig von Schwankungen der Temperatur und der Feuchtigkeit. Nach dem Brit. P. 474999 werden die Komponenten, die Diaminsalze und die Karbonsäure, im getrennten Arbeitsgang isoliert und durch Auskristallisation gereinigt. Man kann Fäden bis zu 0,2 Deniers erzeugen. — Die Celanese Corp. of America arbeitet an vollsynthetischen Kunstfasern, die aus Vinylpolymerisaten bestehen. Pr.

P., **Synthetische amerikanische Spinn- und Werkstoffe im Jahre 1938.** (Chemiker-Ztg. **63**, 149, 1939.)
Die Nylon-faser der E. I. du Pont de Nemours & Co. wird durch Kondensation und Polymerisation von Tetramethylendiamin mit Adipinsäure oder von Hexamethylendiamin mit Diphensäure erzeugt. Das fertige Produkt heißt Exton. —Als Bindeschicht für Sicherheitsglas, die auch bei niederer Temperatur zuverlässig ist, soll sich ein Polivinylazetalharz bewähren. Pr.

Wiessner, P.-Gelnhausen, **Neue Werkstoffe zur Herstellung von Schläuchen.** (Chemiker-Ztg. **63**, 437, 1939.)
Beschreibung der Eigenschaften folgender Werkstoffe: Perbunan, Perduren, Igelit, Oppanol, Povimal, Thiokol, Mipolam, Plexigum, Guttasyn, Decelith, Silberschlauch sowie einiger für Isolierzwecke geeigneter Schlauchmassen wie Jaroplast. — (Anm. des Ref.: Perduren ist ein Thiokolderivat. Igelit=Mipolam=Decelith ist Polivinylchlorid. Oppanol ist Poly-Isobutylen. Plexigum ist Poly-Methakrylsäure-Methylester.) Povimale sind Mischpolymerisate von Polivinylalkohol oder dessen Derivaten mit Maleinsäureanhydrid. Pr.

Griessbach, R.-Wolfen, **Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis.** (Angew. Chem. **51**, 215, 1939.)

Kunststoffe der verschiedensten Typen, die praktisch unquellbar und gegen verdünnte Säuren und Basen beständig sind, werden zur Herstellung der neuen Austauscher (Permutite) verwendet. Hinweis auf Brit. P. 450308, 450309, 474361; Franz. P. 816448, 823808, 820969, 830227. Als Austauscher sauren Charakters dienen solche vom Bakelittyp, als solche basischen Charakters Aminoplaste. Durch Einbau saurer oder basischer Gruppen läßt sich der Charakter der Harze für die verschiedensten Sonderfälle weitgehend abwandeln. Als Kationenaustauscher stehen fünf Harze zur Verfügung, die zum Neutralaustausch, $H^{\cdot}$-Austausch und zur Pufferung dienen; das sog. „P-Harz" ist doppelt gehärtet und verträgt heiße Lösungen bei saurer oder alkalischer Reaktion. Die beiden Anionenaustauscher dienen zum Neutralaustausch, das „M-Harz" außerdem zum OH'-Austausch und zur Komplexadsorption. — Da die chemische Analyse über die Wirksamkeit dieser Kunststoffe nicht viel aussagen kann, sind besonders analytische Prüfverfahren zu entwickeln gewesen. — Gelöste Aufgaben sind das Enthärten sowie die partielle und totale Entsalzung von Wasser. Daneben sind die verschiedensten chemischen und metallurgischen Sonderaufgaben bewältigt worden, so z. B.: Kalksalpeterkonversion unter Regenerierung mit Meerwasser, Gewinnung wertvoller Metalle aus eisenhaltigen Wässern, Rückgewinnung von Säure aus Meerwasser im Gange der Bromgewinnung, Rückgewinnung von Cu aus sehr verdünnter NH_3-Lösung, Entfernung von $Ca^{\cdot\cdot}$-Spuren aus heißer gesättigter Alkalichloridlösung, Entsalzung organischer Kolloide durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Kationen- und Anionenaustauschern ($Ca^{\cdot\cdot}$-Entzug aus Sulfitablaugen bei gleichbleibendem p_H), Anreicherung von $Ra^{\cdot\cdot}$ neben $Ba^{\cdot\cdot}$, von $Cu^{\cdot\cdot}$ neben $Zn^{\cdot\cdot}$, Komplexadsorption von z. B. $HgCl_2$ oder $ZnCl_2$ an Aminharzaustauscher, Anreicherung von Alkaloiden u. dgl., die Trennung basischer von sauren Farbstoffen, die Entfernung von Schwermetallspuren aus Nahrungsmitteln wie Syrup, die Pufferung biologischer Lösungen durch Hydroxylaustauscher. Pr.

Hausen, J.-Berlin, **Stand und Aufgaben der Kunststoffprüfung.** (Angew. Chem. **52**, 21, 1939.)

Besprechung der chemischen Analyse, der chemischen Beständigkeit, der physikalischen Prüfung von Kunststoffmischungen (z. B. Fließvermögen, Härtezeit), der Schlag- und Biegefestigkeit und der Härteprüfung an Normalstäben und Fertigteilen, der thermischen Prüfung (Ausdehnungsvermögen, Dauerwärmebeständigkeit, Kältebeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit), der elektrischen Prüfungen, der optischen Untersuchungen (Einfluß des Sonnenlichts, Brechungsindex, mikroskopische Gefügeuntersuchung) und der Wasserdurchlässigkeit. Pr.

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Über makromolekulare Verbindungen. Über natürliche und synthetische Fasern.** (Melliands Textilber. **20**, 631, 1939.)

Verf. diskutiert die verschiedenen Theorien des Faserbaues. Nach einer Erörterung des chemischen Aufbaues der bekanntesten Faserstoffe wird ein Überblick über die chemische Darstellung und die Eigenschaften synthetischer Fasern gegeben. Die Bildung von Natur- und Kunstfasern wird geschildert, als möglicherweise günstige neue Herstellungsweise wird die Faserherstellung aus Schmelzen makromolekularer Stoffe empfohlen. Ueberreiter.

Staudinger, H., und J. Jurisch, **Vergleich der Festigkeit von abgebauten Naturfasern und Kunstfasern aus Zellulose. 230. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.** (Melliands Textilber. **20**, 693, 1939.)

Abgebaute Naturfasern vom Polymerisationsgrad 250 bis 300 besitzen eine geringere Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Knickbruchfestigkeit als Kunstseiden und Zellwollen vom gleichen Polymerisationsgrad, welche wesentlich bessere Festigkeitseigenschaften aufweisen. Diese Tatsache ist überraschend, da die weit bessere Orientierung der natürlichen Fasern größere Festigkeiten vermuten lassen.

Zur Erklärung dieses Befundes wurde die molekulare Zusammensetzung der verschiedenen Natur- und Kunstfasern untersucht, um festzustellen, ob die Naturfasern stärker polymolekular sind als die künstlichen. Diese Erwartungen wurden nicht bestätigt, weit wahrscheinlicher ist das Gegenteil, also größere Einheitlichkeit in der Zusammensetzung der Naturprodukte. Experimente über die Löslichkeit brachten ebenfalls wesentliche Unterschiede nicht zutage. Die Festigkeit einer Reihe von Faserzellulosen nimmt nach Entfernen der niedermolekularen Anteile zu, das Gleiche trifft auch für die Bruchdehnung zu, obwohl die niedrigmolekularen Bestandteile als Weichmacher die elastischen Eigenschaften verbessern sollten.

Die Verschiedenheit der Reißfestigkeit wird auf folgende Weise erklärt: Das Reißen der Fasern setzt an den Lockerstellen (Lücken zwischen den Fadenmolekülen) ein. Wird eine Naturfaser abgebaut, dann entstehen von der Oberfläche fortlaufend durch Eindringen der abbauenden Reagenzien molekulare Spalten in unregelmäßiger Verteilung. Künstliche Fasern haben aber trotz gleicher Zahl der Lückenstellen keine zwischenmolekularen Spalten mehr. In der Naturfaser sind die Lockerstellen zu zwischenmolekularen Querspalten angeordnet, in der Kunstfaser infolge Zerstörung des ursprünglichen Gefüges unregelmäßig in der ganzen Faser verstreut. Da bei starker Beanspruchung die Kraftlinien am Ende der molekularen Spalten in Naturfasern stark zusammenlaufen, wird dort die Möglichkeit des Durchreißens eine außerordentlich große sein, während durch die unregelmäßige Orientierung der Lockerstellen in Kunstfasern die Kraftlinien gleichmäßiger verteilt werden.

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen bestätigen die Messungen des spezifischen Gewichtes, welches bei Kunstfasern größer gefunden wird als bei natürlichen, da das Makromolekülgitter, wie zu erwarten war, bei Kunstfasern größere Zwischenräume aufweist. Ueberreiter.

Hartung, K., **Quantitative Bestimmung des Kaseinfasergehaltes in Mischgespinsten.** (Melliands Textilber. **20**, 697, 1939.)

Es wird ein Verfahren angegeben, um Kaseinfasern neben anderen künstlichen Fasern sowie neben Naturfasern quantitativ zu bestimmen. Dies erfolgt dadurch, daß das Mischgespinst mit verdünnter kochender Schwefelsäure vorbehandelt und dann in eine salzsaure Pepsinlösung eingetragen wird, welche nur die künstliche Eiweißfaser angreift und herauslöst. Ueberreiter.

Schulz, G. V., **Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VIII. Verzweigungsreaktionen.** (Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 227, 1939.)

Aus vergleichenden Messungen des Molekulargewichtes, der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung an fraktionierten Polystyrolen kann der Schluß gezogen werden, daß die Moleküle des Polystyrols verzweigt sind. Der Verzweigungsgrad ist um so höher, je höher die Polymerisationstemperatur ist. Aus Messungen des Verzweigungsgrades am Beginn und am Ende des Polymerisationsprozesses sowie aus der Gültigkeit der Staudinger'schen Viskositätsgleichung für Fraktionen, die aus demselben Polymerisat stammen, wird gefolgert, daß die Molekülgestalt durch eine Hauptachse, aus der kürzere Seitenzweige herauswachsen, beschrieben werden kann. Reaktionskinetisch ist dieses dann verständlich, wenn die Seitenzweige paarweise entstehen und sich gegenseitig abbrechen. Der Einfluß von Verzweigungsreaktionen auf den Polymerisationsverlauf wird besprochen. Es ergibt sich formal die gleiche Verteilungsfunktion, die früher für die Polymerisation ohne Verzweigung abgeleitet wurde (Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 379, 1935): $m_p = \ln^2 \alpha' \, P\alpha' P$; nur hat α' eine etwas andere Bedeutung als α in den früheren Rechnungen. Man kann daher sagen, daß die statistische Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade im Reaktionsprodukt durch die Verzweigungsreaktion nicht wesentlich verändert wird.

Die Möglichkeiten des Überganges zum explosiven Verlauf werden erörtert. Die Begriffe „Verzweigung" und „Vernetzung" werden unterschieden. Unlösliche Produkte entstehen im allgemeinen nur bei Vernetzungsreaktionen, während reine Verzweigungsreaktionen (α- und β-Verzweigung) lösliche Moleküle liefern. Die statistische Verteilung der Molekulargewichte kann beim Auftreten von Verzweigungen durch die gleichen Funktionen beschrieben werden wie bei normalem Polymerisationsverlauf.

Ueberreiter.

Kline, G. M., **Die Klassifizierung und chemische Herkunft organischer plastischer Massen.** (Mod. Plastics **16**, 48, 1939.)

In Fortsetzung einer Aufsatzreihe werden Naturharze, bituminöse Massen und Zellulosederivate besprochen. Die Kunstharze auf Proteinbasis werden genannt und Literaturstellen angegeben, welche die wichtigsten mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften tabellarisch aufgetragen enthalten.

Ueberreiter.

Kline, G. M., **Die Klassifizierung und chemische Herkunft plastischer Massen.** (Mod. Plastics **16**, 52, 1939.)

Chemische Systematik der Polymerisations- und Kondensationsprodukte organischer Grundstoffe.

Ueberreiter.

Marschner, C. F., **Strukturbetrachtungen über die Verwendung plastischer Massen im Flugzeugbau.** (Modern Plastics **17**, 41, 1939.)

Es werden an Hand zahlreicher Kurven die optimalen Werte für einen idealen Kunststoff aufgestellt: Spezifisches Gewicht 1, Elastizitätsmodul $2{,}5 \cdot 10^6$, Torsionsmodul $1{,}0 \cdot 10^6$. Entsprechende Verformbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien. Die Industrie der plastischen Massen besitzt die Möglichkeit, dieses „ideale Konstruktionsmaterial für Flugzeuge" herzustellen. Ueberreiter.

Koebner, M., **Die Struktur der Phenoplaste.** (Brit. Plastics mould. Products Trader **2**, 7, 1939.)

Der auf Grund neuester Forschungsergebnisse wahrscheinlichste Molekularaufbau von Phenolkondensationsprodukten wird diskutiert. Ueberreiter.

Anonym, **Die Entwicklung von Kondensationsprodukten mehrbasischer Säuren mit mehrwertigen Alkoholen.** (Brit. Plastics mould. Products Trader **2**, 40, 101, 1939.)

Zusammenstellung neuester Patente. Wird fortgesetzt. Ueberreiter.

Anonym, **Piperylen und seine kautschukähnlichen Polymeren.** (Brit. Plastics mould. Products Trader **2**, 132, 1939.)

Furfural wird als Dampf über Kupfer geleitet und zu Methylfuran durch Seitenkettenhydrierung umgebildet. Das letztere wird durch reduziertes Nickel im Ring zu Tetrahydromethylfuran bei 120° hydriert, aus welchem durch Leiten über 350° heißes Aluminiumphosphat unter Wasserabspaltung Piperylen entsteht. Dieses polymerisiert sehr leicht zu kautschukartigen Substanzen, die den Butadienpolymerisaten ähneln. Gute technische Verwendungsmöglichkeiten. Ueberreiter.

Plasmat, **Die plastischen Massen in der Flugzeugkonstruktion.** (Rev. gén. Matières plast. **15**, 199_5, 1939.)

An Hand zahlreicher Kurven wird die ausreichende Festigkeit gegen verschiedenste mechanische Beanspruchungen gezeigt und erörtert.

Ueberreiter.

Brown, T. H., **Herstellung optischer Artikel durch Pressen plastischer Massen.** (Rev. gén. Matières plast. **15**, 209_5, 1939.)

Thermoplaste werden in geeigneten Formen zu Linsen und ähnlichen Gegenständen verformt. Die verwendeten Pressen werden schematisch dargestellt.

Ueberreiter.

Schwittmann A.-Bonn, **Neues Verfahren zur Bestimmung des Fließvermögens und der Härtegeschwindigkeit härtbarer Kunststoffe.** (Kunststoffe **29**, 190, 1939.)

Beschreibung einer Apparatur, bei der ein Preßling unter den Temperatur- und Druckbedingungen des praktischen Preßvorganges Formänderungen unterworfen wird. Die dabei auftretenden Widerstandsänderungen werden in Gestalt der Drehzahländerungen eines Hauptstrom-Antriebsmotors registriert. Der die Qualität des Preßstoffes stark beeinflussende Ablauf des Härtevorganges wird so in sehr einfacher Weise registriert. Der Kurvenverlauf läßt Schlüsse auf Fließvermögen und Härtezeit zu.

Ueberreiter.

Nitsche, R., und E. Salewski-Berlin-Dahlem, **Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Kunststoffen.** (Kunststoffe **29**, 209, 1939.)

An 26 Kunststoffen wurden im Bereich von $-70°$ bis $+200°$ Biegefestigkeit und Durchbiegung beim Bruch, Schlagbiegefestigkeit, Druckfestigkeit, Zugfestigkeit und Dehnung beim Bruch, Härte und Elastizitätsmodul gemessen. Alterung und thermische Vorgeschichte werden untersucht. Eine Anordnung zur Prüfung der Biegefestigkeit wird beschrieben.

Die Biegefestigkeit der meisten Kunststoffe fällt mit steigender Temperatur; der Abfall oberhalb 0° wächst stark an. Zwischen 140—200° tritt infolge Nachhärtung zumeist eine vorübergehende Festigkeitsvergrößerung auf.

Anmerkung des Referenten: Kunststoffe, deren Moleküle nicht durch Härtung oder Vulkanisation dreidimensional miteinander verknüpft sind, lassen sich als eingefrorene Flüssigkeiten charakterisieren. Alle physikalischen Eigenschaften zeigen daher ein Übergangsgebiet vom Zustand, in welchem die Moleküle in ihrer Lage gegeneinander völlig fixiert, also eingefroren sind, zum Gebiet freier Beweglichkeit. Diese Übergangsgebiete sind besonders bei den Kurven der reinen Polymerisate des Verf. gut zu erkennen (z. B. in Fig. 44 von 0—40°.)
Ueberreiter.

Klingelhöffer, H., und N. Jasper-Darmstadt, **Gleichstromwiderstand von Kunststoffen.** (Kunststoffe **29**, 223, 1939.)

Es wird ein Meßgerät für Gleichstromwiderstände von 10^2 bis $10^6\ \Omega$ beschrieben. An dem Meßgerät liegt nur die sehr geringe Spannung, die gerade zum Abgleich der Brücke notwendig ist (10 mV.) An der Probe liegt eine Prüfspannung von 10 bis 1000 V. Die Geschwindigkeit der Einstellung gestattet, sich innerhalb von Minuten ändernde Vorgänge zu erfassen.

An Hand von einigen Kunststoffmeßkurven werden deren Eigenschaften diskutiert. (Azetylzellulose, Luvican, Styroflexfolie, Preßstoff Typ S.)
Ueberreiter.

Gottwald, F.-Darmstadt, **Meßverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl und der spezifischen Wärme von Kunststoffen.** (Kunststoffe **29**, 248, 1939.)

In einem Dampfkalorimeter nach Bunsen kann durch Messung des zeitlichen Temperaturanstiegs im Innern der zu untersuchenden Kunststoffprobe außer der spezifischen Wärme noch die Temperaturleitzahl bestimmt werden. Da die Meßdauer nur ungefähr 10 Minuten beträgt, ist dieses Verfahren für technische Reihenuntersuchungen gut geeignet. Für diesen Verwendungszweck ist die Genauigkeit ausreichend. Das einfache Gerät wird beschrieben, auftretende Fehlerquellen aufgezeigt und eine Anleitung zur mathematischen Auswertung der Meßergebnisse gegeben.
Ueberreiter.

Beuerlein, P.-Hamburg, **Neuere Quell- und Imprägnierungsversuche an Preßstoff-Buchsen.** (Kunststoffe **29**, 251, 1939.)

In Ergänzung der früheren Versuche (Kunststoffe **27**, 320, 1937) wurden einfache Tauchbadversuche an Lagerbuchsen aus Kunststoffen durchgeführt, um den Unterschied in der Quellung verschiedener Werkstoffe festzustellen. Es werden Angaben über den Einfluß des Ölgehaltes in der Emulsion und der Wanddicke von Lagerbuchsen auf die Quellung gemacht. Es wurde die Quellung von Kunststoffbuchsen ermittelt, die einer Vorbehandlung durch Lagerung in heißem Öl oder Fett unterworfen waren.
Ueberreiter.

Jordan, O.-Ludwigshafen a. Rh., **Kunststoffe als Lackrohstoffe.** (Kunststoffe **29**, 254, 1939.)

An Hand der neuesten Erfahrungen in der Verwendung von Kunststoffen als Lackrohstoffe wird gezeigt, wie weit in die Einzelgebiete hinein die Verwendung synthetischer Bindemittel in der Anstrichtechnik vorgedrungen ist.
Ueberreiter.

Raalf, H.-Troisdorf, **Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen.** (Kunststoffe **29**, 275, 1939.)

Ausführlicher Überblick über die Verarbeitungsmethoden, wie Herstellung von Formstücken, Weiterverarbeitung von Platten und Folien, Verbinden von Thermoplasten untereinander und Verarbeitung von Rohren und Profilen.
Ueberreiter.

Cuthbertson, A. C., G. Gee und E. K. Rideal, **Über die Polymerisation von Vinylazetat.** (Proc. Roy. Soc. Ser. A **170**, 300, 1939.)

Es wird die Polymerisation von Vinylazetat in flüssiger Phase untersucht. Um die Einflüsse anderer Katalysatoren wie z. B. Gefäßwand-Alkali usw. auszuschalten, wird mit beträchtlichen Mengen von Azetaldehyd und Benzoylperoxyd gearbeitet, was mit dem weiteren Vorteil verbunden ist, daß die Startreaktion kontrolliert werden kann.

Gereinigtes Vinylazetat wird in abgeschmolzenen Dilatometern polymerisiert. Die hierbei auftretende Volumenkontraktion ist dem Betrag an gebildeten Polymeren proportional. Die Versuche werden bei 60, 80 und 100° mit reinem Vinylazetat und bei 80° mit 17—40 proz. Toluol-Lösungen über ein weites Intervall von Katalysatorzusatz vorgenommen. Bei allen Versuchen wird eine Induktionsperiode beobachtet, und es scheint, daß sich der Katalysator während der Reaktion zersetzt, eine für den Ablauf der Polymerisation unbedeutende Seitenreaktion. Sie wird gesondert studiert: Benzoylperoxyd wird zu 0,4 Proz. in reinem Toluol gelöst und seine Zersetzung kolorimetrisch verfolgt. Die Halbwertszeit beträgt 30 Minuten. Betrachtet man die Meßwerte der Vinylazetatpolymerisationen zu dieser Zeit, so ist feststellbar, daß unabhängig von der Katalysatorkonzentration die Ausbeute von hier ab zu sinken beginnt. Die Zersetzungskonstante berechnet sich zu 0,023 min^{-1}.

Das schwierigste Problem war die Temperaturkontrolle, da diese während der Reaktion ansteigt. Eine genaue Verfolgung ergibt, daß bei 70° mit $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter Benzoylperoxyd sich eine maximale Temperaturerhöhung von ungefähr 4° nach 120 Minuten einstellt. Unter der Annahme, die Temperatursteigerung sei der maximalen Ausbeute proportional, wird auf Grund des letzten Versuches die sich als unumgänglich erweisende Korrektur an den kinetischen Daten angebracht.

Nach der bekannten Beziehung von Staudinger wird das Molekulargewicht gemessen. Es ergeben sich Kettenlängen von 370 bei $2{,}02 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter Katalysatorkonzentration bis zu 1560 bei $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/Liter. Bei höheren Temperaturen tritt Kettenverzweigung auf, besonders in den letzten Stadien der Reaktion.

Die Polymerisationsreaktion wird durch eine Induktionsperiode charakterisiert. Es bildet sich ein Komplex zwischen Katalysator und Monomerem, der unter Bildung eines aktiven Keimes zerfällt. Kettenabbruch tritt ein durch Reaktion zweier wachsender Ketten oder durch Zusammenstoß einer wachsenden Kette mit einem Monomeren, wodurch aus letzterem ein neues aktives Molekül entsteht. Toluol nimmt an der Reaktion als Energieüberträger teil. Ein aktiviertes Lösungsmittelmolekül überträgt entweder seine Energie einem Monomeren, so eine neue Kette anregend, oder es reagiert mit einem ähnlichen aktiven Lösungsmittelmolekül unter gegenseitigem Verlust der Aktivität.

Die Aktivierungsenergie für die Zersetzung des Katalysators wird zu ca. 29 kcal/gmol gefunden, für die Polymerisationsreaktion selbst zu 17,2 kcal/gmol.
Ueberreiter.

Norrish, R. G. W., E. F. Brookman, **Der Mechanismus von Polymerisationsreaktionen. I. Die Polymerisation von Styrol und Methylmethakrylat.** (Proc. Roy. Soc. Ser. A **171**, 147, 1939.)

Die vorliegende Arbeit dient zur Aufklärung der den zeitlichen Ablauf von Kettenpolymerisationen bestimmenden Faktoren. Zwei Annahmen werden erörtert: Ist der Betrag der Aktivierung des Monomeren der begrenzende Faktor, so wird die Geschwindigkeit der Polymerisation hauptsächlich von der leichter polymerisierenden Substanz bestimmt, wobei die beiden Partner ohne Unterschied in der Kette vertreten sind; wenn aber das Ausmaß des Kettenwachstums das entscheidende Moment ist, dann sollte die Mischpolymerisation durch die weniger polymerisierbare Substanz merklich herabgesetzt werden, da diese nach ihrem Eintritt in die Kette ferneres Wachstum aufhalten wird. Im ersten Fall würde die Geschwindigkeit linear von der Zusammensetzung der binären Monomerenmischung abhängen, im letzteren sollte eine starke Herabsetzung durch geringe Zusätze an weniger leicht polymerisierender Substanz eintreten.

Es stellt sich heraus, daß der Betrag des Kettenwachstums in der Tat der die Geschwindigkeit bestimmende Faktor ist. Unter entsprechenden Bedingungen der Temperatur und Katalyse ist die Geschwindigkeit der Polymerisation von reinem Methylmethakrylat 3 oder 4mal so groß wie die des reinen Styrols, während in Mischungen beider die Geschwindigkeit äußerst schnell vom Wert des Akrylats auf den des Styrols abfällt, wenn die Konzentration des letzteren steigt.

Es wird ein Polymerisationsmechanismus vorgeschlagen, der auf einer Theorie Staudinger's basiert: Der in freie Radikale zerfallende Katalysator erzeugt in schnell ablaufender Reaktion mit einem Monomeren aktive Komplexe, die durch Reaktionen mit weiteren Monomeren langsam wachsende Ketten mit einer freien Valenz am Ende bilden. Ab und zu wird die Kette durch Hydrierung auf Kosten eines Monomeren abgebrochen, wodurch aus diesem ein aktives Radikal entsteht, welches zu weiterem Wachstum fähig ist. Es bleibt so die Anzahl der aktiven Keime konstant und der Konzentration des Katalysators proportional; die Reaktion ist also 0ter Ordnung.

Styrol und Methylmethakrylat werden bei 80 bis 130° polymerisiert. Katalysatoren sind Benzoylperoxyd oder Methylmethakrylatoxonid, letzteres wird durch Einleiten von Ozon in die Lösung des Akrylats dargestellt. Trotz sorgfältigster Reinigung der Gefäße und der Substanz selbst sind die Ergebnisse beim Akrylat nicht reproduzierbar, was auf spurenweise Gegenwart zufälliger Katalysatoren zurückzuführen ist, infolgedessen wird weiterhin eine größere Katalysatorkonzentration angewendet. Die Reaktion ist bis zu 20 Proz. Polymerisatgehalt von 0ter Ordnung, sie steigt dann stark an, um schließlich bei 95 Proz. sehr schnell abzufallen. Der schnelle Anstieg wird durch die Temperaturerhöhung während der Reaktion erklärt, da das hoch viskose System die entwickelte Wärme durch Konvektion nicht abführt. Der Temperaturanstieg des Akrylats mit 0,025 Mol. Proz. Benzoylperoxyd ist bis zu 50 Min. unbedeutend, schnellt bei 60 Min. plötzlich scharf bis zu 25° Überhöhung an, um bei 70 Min. ebenso steil wieder abzufallen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist bis zu 0,05 Mol Proz. der Katalysatorkonzentration direkt proportional. Höhere Beträge ergeben verschieden verlaufende Kurven, teils wegen des höheren Katalysatorgehaltes, teils infolge der Überhitzung. Die Aktivierungsenergie ist unabhängig vom Katalysator und von der Größenordnung 30,5 kcal.

Die Geschwindigkeit der Mischpolymerisation liegt in der Mitte zwischen den der Komponenten und gehorcht dem Gesetz

$$dp/dt = \frac{a + bS + cS^2}{1 + dS},$$

S = Konzentration eines Monomeren; a, b, c = Konstanten; in guter Übereinstimmung mit den Messungen. Das Molekulargewicht wächst mit dem Prozentgehalt an Katalysator beim Akrylat, beim Styrol wächst es erst, bleibt dann konstant und ohne Katalysator bleibt es immer konstant. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. Von Egon Hiedemann. IX, 287 Seiten mit 232 Abbildungen im Text und 1 Farbentafel. (Berlin 1939, Verlag Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 24.—.

Die Ultraschallforschung hat in den letzten Jahren eine Bedeutung angenommen, die sie ebenbürtig neben andere bedeutende Forschungszweige stellt. Reine Physik, Kolloidik, Biologie, Medizin, Unterwasserschall- und Fernsehtechnik, die Technik der Werkstoffprüfung und Werkstoffvergütung sind an der Entwicklung beteiligt oder interessiert. Wer von einem dieser Gebiete aus sich mit Fragen des Ultraschalls zu beschäftigen hat, wird festgestellt haben, welche Mühe es kostete, in das sehr verstreute Schrifttum Einblick zu nehmen. Wie ausgedehnt dieses tatsächlich geworden ist, ersieht man aus den etwa 1500 Schrifttumsangaben, die in der vorliegenden zusammenfassenden Darstellung gemacht werden. Es ist hierin eine Vollständigkeit erreicht, die jedem die Sicherheit gibt, daß er das gesamte Schrifttum angeführt findet. Das Aufsuchen der einzelnen Arbeiten wird durch einen dem alphabetischen Schrifttumverzeichnis zugefügten, nach Sachgebieten geordneten Index außerordentlich erleichtert. Dadurch, daß alle wesentlichen Ergebnisse verwertet und durch viele Tabellen und Diagramme festgehalten sind, wird ein Einblick in das Originalschrifttum in vielen Fällen überflüssig gemacht. Der Verf. gibt dabei nicht nur eine äußerliche Zusammenfassung, sondern eine in kritischer Abwägung geschaffene, in sich geschlossene Verarbeitung des ganzen Materials. Die gute Durchdisponierung des Buches fällt schon in dem ausführlichen Inhaltsverzeichnis auf. So wird das Buch der Hauptaufgabe solcher zusammenfassenden Darstellungen, nämlich zu einer Ökonomie des wissenschaftlichen Arbeitens beizutragen, im vollen Umfange gerecht.

Die bis heute entwickelten Ultraschallerzeuger werden behandelt. Aus den verschiedenartigen Verfahren zur Untersuchung des Schallfeldes werden ihrer Bedeutung entsprechend besonders die optische Methode der Sichtbarmachung der Ultraschallwellen und das Interferometerverfahren herausgestellt. Mit ihrer

Hilfe konnten wichtige Erkenntnisse über die Struktur der Flüssigkeiten und über Molekular- und Kristallphysik gewonnen werden.

Auf die kolloidchemischen, biologischen und medizinischen Wirkungen des Ultraschalls wurde die allgemeine Aufmerksamkeit seinerzeit durch die effektvollen Versuche von Wood und Loomis gelenkt. Nunmehr liegt schon eine Fülle ernster wissenschaftlicher Forschungsarbeit vor. Das vorliegende Buch berücksichtigt sie vollständig. Man erkennt die vielen Kristallisationspunkte der Weiterentwicklung und hat die Gewißheit, daß ein fruchtbares Forschungsfeld der weiteren Erschließung wartet und erfolgversprechende Anwendungen in greifbare Nähe gerückt sind. In der übergroßen Mehrzahl konnten die beobachteten Erscheinungen ihre Deutung aus den physikalischen Eigenschaften der Ultraschallwellen erfahren. Die primären Ultraschallwirkungen werden vom Verf. besonders eingehend behandelt, da ohne ihre Kenntnis ein Einblick in die verwickelteren sekundären Wirkungen nicht möglich ist.

Die Abschnitte „Prüfung und Vergütung von Werkstoffen — Lichtsteuerung — Unterwasserschalltechnik" beschäftigen sich mit den unmittelbaren technischen Anwendungen des Ultraschalls. Im Anhang findet sich ein ausführliches Tabellenwerk.

Brandt (Berlin).

Ultrakurzwellen. Physik, Technik und Anwendungsgebiete. Von Isolde Hausser. Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Jahrgang 1939. 4. Abhandlung. 42 Seiten. (Heidelberg 1939, Kommissionsverlag der Weiß'schen Univ.-Buchhandlung.) Preis brosch. RM. 1.70.

Die vorliegende Abhandlung gibt zuerst eine kurze Übersicht über Physik und Technik der Ultrakurzwellen. Nach einer Darstellung der wichtigsten Erzeugungs- und Empfangs-Methoden für ultrakurze Wellen mit Hochvakuumglühkathodenröhren (Rückkopplung-, Bremsfeld- und Magnetfeld-Methoden) wird über die Meßtechnik ultrakurzer Wellen berichtet. In der folgenden Übersicht über die Anwendung der Ultrakurzwellen in der Medizin und der Chemie wird zuerst über die therapeutische Anwendung sowie über die chemischen Wirkungen der Ultrakurzwellen berichtet. Die zweite Hälfte der Abhandlung betrifft die physikalischen Grundlagen der medizinischen und chemischen Wirkungen. Nach einer Herausstellung der wesentlichen Ergebnisse über die Wärmewirkungen in geschichteten Dielektriken werden die spezifischen dielektrischen Wirkungen ausführlicher behandelt, wobei neue Forschungsergebnisse in anregender Weise dargestellt werden. Insbesondere wird dabei über das dielektrische Verhalten von Lösungen organischer Zwitterionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge berichtet. Die kurze aber inhaltreiche Schrift gibt nicht nur eine interessante Darstellung von Ergebnissen der bekannten Forscherin, sondern darüber hinaus auch einen sehr klaren Überblick über viele Fragestellungen, die aus der Anwendung von Ultrakurzwellen in der Chemie, Medizin und medizinischen Physik hervorgegangen sind.

Hiedemann (Köln).

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von R. Abegg †, F. Auerbach † und I. Koppel. Bd. 4, Abt. III, Teil 4, Lieferung 2: „Nickel und seine Verbindungen". (Leipzig 1939, S. Hirzel.) Preis brosch. RM 40.—.

Die vorliegende, ungefähr 300 Seiten umfassende Lieferung bildet den Abschluß des 1937 begonnenen Nickel-Bandes. Sie bringt die von Rahlfs und von Weibke bearbeiteten Legierungen und Verbindungen des Nickels mit den Metalloiden der ersten bis sechsten Gruppe, also H, B, C, Si, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, und die Legierungen des Nickels mit den Metallen, geordnet nach Zwei-, Drei- und Vierstoff-Legierungen, für welche K. Löhberg verantwortlich zeichnet. Es sei hier nur an die in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht gleich wichtigen Ni—Cu-Legierungen (Constantan, Monel-Metall) und unter den ternären Legierungen an das auch unter zahlreichen anderen Namen bekannte „Neusilber" (Ni—Cu—Zn) erinnert. Ebenfalls von K. Löhberg gesondert zusammengefaßt ist das umfangreiche Kapitel über den Magnetismus der Nickel-Metall-Legierungen, dessen Erforschung auf die Theorie des Ferromagnetismus außerordentlich befruchtend eingewirkt hat.

Die insgesamt 6500 Literaturzitate des Nickel-Bandes bezeugen nicht nur die Fülle des vorliegenden Materials, sondern auch den Bienenfleiß und die Ausdauer, mit der die Mitarbeiter des Herausgebers diesen nicht immer einfachen Stoff bewältigt und — der bewährten Tradition des „Abegg" entsprechend — wiederum ein vorbildliches Nachschlagewerk geschaffen haben.

Buchholz (Dresden).

Physiologische Chemie für Mediziner und Physiologen. Von Dr. Wilhelm Brandt. VIII, 154 Seiten. (Stuttgart 1939, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung.) Preis brosch. RM 5.50, geb. RM 6.80.

Das Bändchen gibt einen ausgezeichneten Überblick über die gesicherten Ergebnisse dieses in ständiger Entwicklung befindlichen Gebietes. Entsprechend dem zugedachten Leserkreis geht der Autor bei den chemischen Erörterungen auch häufig auf elementare Zusammenhänge ein. Das Bemühen, alle von den alten Sprachen abgeleiteten Fachausdrücke zu erläutern, ist wohl verständlich, obwohl man über die Notwendigkeit und Zweckmäßigkeit dieser Maßnahme verschiedener Ansicht sein kann. — Einige kleine sachliche Unkorrektheiten werden den Wert des Buches weder für Studenten noch für Ärzte oder Chemiker, die dem Gebiet ferner stehen, mindern.

A. Reid (Darmstadt).

Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. Von Prof. Dr. Theodor Bersin. 2. Aufl. 183 Seiten mit 32 Abbildungen. (Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 11.—, geb. RM 12.80.

Die zahlreichen Ergänzungen aus der letzten Zeit machen die zweite Auflage auch für die Besitzer der ersten unentbehrlich.

Das Kolloide ist derart stark betont, daß es heißt, alle Enzyme seien Kolloide. Die ebenfalls katalytisch wirksame Glutathionsäure und Askorbinsäure seien nicht zu den Enzymen zu rechnen, da sie echtlöslich sind.

Die Abhängigkeit der Aktivität vom kolloiden Träger wird an Hand eines von Felix (1937) gegebenen Beispiels gekennzeichnet. Neu hinzugekommen sind auch die Enzymreaktionen im schweren Wasser, die quantenmechanische Deutung, weitere Belege für die Unhaltbarkeit der älteren mechanischen Trägertheorie, Bemerkungen über die Bakteriophagen als Nichtlebewesen (trotz Teilbarkeit in der Wirtszelle, da ohne Stoffwechsel). Ausblicke für die Industrie gibt es in einem Abschnitt über die Verwendung der Enzyme bei der Lederherstellung. Die Angaben über Synthesen

durch Enzyme haben sich vermehrt. Der Abschnitt über die optische Aktivität der Enzyme ist aktuell durch die Alters- und Karzinomarbeiten von Kuhn und Kögl. Ein Schlußabsatz führt in die Anfänge einer Beziehung zur Vererbungslehre hinein.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

The metabolism of living tissues. Von Eric Holmes, M. A., M. D. 235 Seiten. (Cambridge 1938, University Press.) Preis s 7,6.

Enzyme, Oxydationsmechanismus, die Chemie der Vitamine und Hormone sind in einzelnen Abschnitten behandelt. Über p_H und Chemie der Nährstoffe liegen so gute Schriften anderer Verfasser vor, daß hier darauf verzichtet wurde. Im anderen Teil des Buches löst sich Holmes von diesem Einteilungsverfahren ab. Er behandelt jeweils zusammenhängend die Vorgänge, die sich in den einzelnen Organen (Leber, Niere, Muskel, Nervensystem) abspielen. Überall werden stark die Untersuchungsverfahren betont. Der Verzicht auf Namennennung hat dazu beigetragen, daß der Vortrag so flüssig ist. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

The content of cells and proteins in the normal cerebro-spinal fluid. Von Dr. Axel V. Neel-Kopenhagen. 141 Seiten. (Kopenhagen 1939, Einar Munksgaard.) Ohne Preisangabe.

Die Diagnose aus dem Liquor war erschwert worden, weil man sich nicht einig war, wieviel Zellen man dem normalen Liquor zubilligen dürfe. Auf Grund seiner umfassenden Untersuchungen schlägt Neel vor, wieder zu den niedrigen Zahlen zurückzukehren, wie sie Quincke, Nissl u. a. anfangs angenommen hatten. Die ausführliche Besprechung der kolloidchemischen und anderen Verfahren der Proteinbestimmung im Liquor schließt mit der Forderung, daß man nicht nur auf die Globuline, sondern auch auf den Gesamt-Proteingehalt achte.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Der Magenschleim. Von A. Mahlo. 51 Seiten mit 2 Abbildungen. (Stuttgart 1938, Ferdinand Enke.) Preis RM 2.40.

Wie für Bucher ist auch für Mahlo der Belag der Magenschleimhaut eine Membran, durch welche der Austausch auf dem Diffusionsweg stattfinden muß. Jedoch wird der Modellversuch von Bucher abgelehnt, da in ihm nicht die zeitlichen örtlichen Ablösungen von Schleimmembranteilen vorkommen, die durch Peristaltik usw. bedingt sind, und die einen verstärkten Sekretionserguß erleichtern. Der normale Magenschleim hat bei seinem amphoteren Charakter (IP = p_H 3,5) ein starkes Bindungsvermögen sowohl für Säuren wie für Alkalien. 1 g Magenschleim bindet 15 ccm n/10 HCl oder 12 ccm n/10 NaOH, während die Zahlen für Traganth 4,2 und 4 sind. Die anderen Pflanzenschleime binden noch viel weniger. Das Verhalten des pathologischen (alkalischen) Magenschleims ist auf eine starke Herabsetzung dieses Bindungsvermögens zurückzuführen.

Bei der Darstellung des Adsorptionsvermögens für Fermente und Vitamine, ferner von Bakterien und Toxinen, welches sich auch an abgelösten Schleimflocken zeigt, möchte man fast daran denken, daß diese im Magen-Darm-Kanal eine Art Vehikelfunktion im Sinne von Bennhold ausüben.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung. Von Generalarzt Dr. W. Kittel, Oberfeldarzt Dr. W. Schreiber und Ober-Reg.-Rat Dr. W. Ziegelmayer. Mit einem Vorwort von Generaloberstarzt Prof. Dr. A. Waldmann und General d. Inf. Friedr. Karmann. VIII, 337 Seiten, mit 57 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1939, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 5.—.

Das vorliegende Buch ist auf den neuesten Forschungsergebnissen der Ernährungslehre, insbesondere der Vitaminforschung, sowie auf langjährigen praktischen Erfahrungen und vielen eigenen Versuchsreihen über Truppenverpflegung aufgebaut. Die eingehende und leicht verständliche sowie einprägsame Art der Darstellung über Auswahl und Zubereitung der für Gemeinschaftsverpflegung in Frage kommenden Nahrungsmittel trägt den Erfordernissen unserer Ernährungspolitik (wie: Einführung volkswirtschaftlich wichtiger Austauschstoffe, Verbrauchslenkung und Kampf dem Verderb) vollauf Rechnung. Viele Tabellen und Abbildungen, ferner das umfangreiche Schrifttumsverzeichnis ergänzen die Darstellung vorteilhaft. Wenn das Buch auch in erster Linie von den Bedürfnissen der Wehrmacht ausgehend geschrieben ist, so wird es aber auch für alle Organisationen und sonstigen Stellen, die sich mit Massenverpflegung zu befassen haben, ein wertvoller Ratgeber sein. Ferner ist das Werk als Lehrbuch allen Personen zu empfehlen, die sich mit Ernährungsfragen theoretisch und praktisch beschäftigen. Komm (Dresden).

Das Roggenmehl. Von Dipl.-Ing. Arne Schulerud-Oslo. VIII, 149 Seiten, mit 48 Abbildungen. (Leipzig 1939, Verlag Moritz Schäfer.) Preis geb. RM 9.50.

Der Verf. gibt eine zusammenfassende Darstellung über Roggen und Roggenmehle, chemische Zusammensetzung des Roggenmehls, die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften von Roggenteig und über die Vorgänge bei der Roggenbrotherstellung. Den Kapiteln über die Teige und ihre Beeinflussung durch Chemikalien und Bakterien sowie über die Roggenbrotherstellung liegen viele eigene Versuchsergebnisse zugrunde, die noch nicht veröffentlicht sind. Dadurch stellt das Buch eine sehr wertvolle Bereicherung der — im Gegensatz zum Weizen — knappen Literatur über Roggen und seine Verarbeitung dar. In dem Abschnitt über „Die Hefeführung und die dabei auftretenden Mikroorganismen" behandelt Schulerud das Brotbacken mit „Trockensauern" (Teigsäuerungsmitteln). Abgesehen von der irrigen Annahme, daß mit Teigsäuerungsmitteln gebackene Brote „fade" schmecken sollen, hätte die verbreitete Anwendung dieser Backweise für Roggenbrot eine ausführlichere Behandlung verdient.

Komm (Dresden).

Forschungsergebnisse 1938 über Getreide, Mehl und Brot. Von Dr. Herbert Haevecker. (Fortschritte der Getreideforschung, Heftreihe.) 45 Seiten. (Leipzig 1939, Verlag Moritz Schäfer.) Preis brosch. RM 2.25.

Wie der Titel besagt, werden vom Verf. insbesondere die Abänderungen, Verbesserungen und Neuerungen der zur Erforschung der Eigenschaften und Veränderungen des Getreides und seiner Verarbeitungsprodukte dienenden Methoden aufgeführt und besprochen.

Die sorgsame Zusammenstellung aller dieser sich in der in- und ausländischen Fachliteratur verstreut findenden Ergebnisse gibt die Möglichkeit, sich schnell ein umfassendes Bild über die Fortschritte des Jahres 1938 auf diesen speziellen Arbeitsgebieten zu verschaffen. Mohs (Berlin).

Verfahrenstechnik. Beihefte zur VDI-Zeitschrift. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1939, Heft 2. 36 Seiten mit 54 Bildern und 3 Zahlentafeln. (Berlin 1939, VDI-Verlag.) Preis broschiert RM 2.75, für VDI-Mitglieder RM 2.50.

In diesem Heft ist für uns besonders der Aufsatz von R. Schubert bedeutsam. Er klärt die verwickelten Verhältnisse bei der Adsorption und der entstehenden Adsorptionswärme von Ammoniak an Kieselsäure-Gel in Abhängigkeit von Druck und Temperatur weitgehend auf. Die Versuche wurden mit größeren adsorbierten Mengen als sonst üblich durchgeführt. — In der Rundschau ist die Bekämpfung von Quellungserscheinungen bei Braunkohlenbriketts von K. Fritzsche, worüber in der Kolloid-Z. nur kurz referiert worden war, ausführlicher dargestellt.
R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Verfahrenstechnik. Beih. z. VDI.-Z. Folge 1939, Heft 3. 32 Seiten mit 52 Abbildungen und 3 Tafeln. Folge 1939, Heft 4. 34 Seiten mit 74 Abbildungen und 4 Tafeln. (Berlin 1939, VDI.-Verlag.) Je brosch. RM 2,75; für VDI.-Mitglieder RM 2,50.

Heft 3: K. Kröll weist auf einige Aufgaben hin, welche die Trocknungstechnik der wissenschaftlichen Forschung stellt. Man arbeitet hier noch zu viel nach dem Gefühl. — W. Matz betont die Unwirtschaftlichkeit des Trennungsverfahrens der Rektifikation von löslichen Zweistoffgemischen. In vielen Fällen läßt es sich durch Auswaschen unter Zusatz eines dritten Zusatzstoffes ersetzen. Dieses und das Adsorptionsverfahren werden auf Grund amerikanischer Arbeiten erläutert. — In seinen Untersuchungen über die Schwingmühlen zeigt R. Mildau auch die Unebenheiten an gebrauchten und ungebrauchten Porzellankugeln, ferner die Packungsformen des Gemahlenen.

Heft 4: Besonders wertvoll sind die Mahlversuche an Quarz von K. Wolf, H. Hennicke und A. Smekal. 22 Mikroaufnahmen zeigen, daß bei gleicher Belastung Kornverteilung und Kornform die gleichen sind, gleichgültig ob der Quarz kristallin oder glasig war. — Von den Grenzflächenvorgängen sagt E. Wicke: „Kaum ein Gebiet der Naturwissenschaft und Technik kommt heute ohne Beziehung zu diesen Problemen aus, wenn man bedenkt, daß Verdampfung und Kristallisation, Adsorption, katalytische Kontaktverfahren, Umsetzungen fester Stoffe und kolloider Systeme, Oberflächenbearbeitung, Schmierung und schließlich die Wirksamkeit unserer Glühlampen, Verstärkerröhren und Photozellen wesentlich auf Vorgängen in Grenzflächen beruhen. — Beide Hefte enthalten noch eine Anzahl Veröffentlichungen und Auszüge, die dem Kolloidchemischen etwas ferner liegen. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Mitteilungen der Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen (Danzig), Heft 8. I. Das Kennzeichensystem von Hoepfner-Metzger zur Ermittlung der Beziehungen zwischen Temperatur und Weichheit der bituminösen Bindemittel und zum Vergleich dieser Stoffe untereinander. II. In welcher Beziehung stehen die verschiedenen Angaben für die „Viskosität" bituminöser Stoffe zueinander? Von Prof. Dr. K. A. Hoeppener. 61 Seiten mit 12 Abbildungen im Text und 4 Tafeln. (Berlin 1938, Allg. Industrie Verlag, Knorre und Co.) Preis RM 4.—.

Hoeppener fordert, daß man nur dort von Viskosität redet, wenn es sich um wirkliche oder wahre oder absolute Viskosität handelt, ausgedrückt in Poisen (dynamische) oder Stoke (kinematische Viskosität). Denn es sei sehr bedenklich, von Viskosität zu reden bei den Befunden mit dem Engler-, ETC- oder Hutchinson-Apparat, mit dem Straßenteerkonsistometer sowie in Beziehung zum Tropf-, Erweichungs-, Starr- und Brechpunkt. Bei all diesen solle man den Ausdruck „Weichheit" brauchen.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das in sehr anschaulicher Weise die Abhängigkeit des jeweiligen Weichheitsgrades der einzelnen bituminösen Bindemittel von deren Temperatur zur bildlichen Darstellung bringt. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Körperfarben. Von Prof. Dr.-Ing. Hans Wagner, Leiter des Forschungsinstitutes für Farbentechnik an der Kunstgewerbeschule, Dozent an der Technischen Hochschule, Stuttgart. 2., neu bearbeitete und ergänzte Auflage. XVI, 688 Seiten, mit 220 Abbildungen und 11 Farbtafeln. (Stuttgart 1939, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis RM 9.—.

Die 1927 besprochene Auflage ist jetzt derart vervollkommnet, daß sie allen Ansprüchen der Beratung suchenden Techniker gerecht wird. Der Abschnitt über das Wesen der Körperfarben behandelt die Optik (Glanz, Interferenz, photochemische Veränderungen, Brechungsvermögen, Durchsichtigkeit und Dispersität, Deckfähigkeit), die chemischen Grundlagen (reine, Substrat- und Verschnittfarben, Veränderungen durch chemische Einflüsse, Gewicht und Volumen, Kornbereich, Sekundärteilchen, Ladung, Flockung, Messung der Teilchengröße, Mikroskopie, Bedeutung der Teilchengestalt). — Zweiter Abschnitt: Herstellung der anorganischen und organischen Körperfarben. — Der dritte Abschnitt über die Verwendung ist besonders reich an Kolloidchemischem (Dispersionsarten, Benetzung, Flockung und Entflockung, Bindemittelbedarf, Konsistenz, Filmbildung). Verwendung zur Färbung von Papier, Textilien usw. Die Trocken- und Naßmischtechnik, Schmelztechnik, Färbung von Kunststoffen. Wässerige und nichtwässerige Dispersionen. — Der letzte Abschnitt behandelt die Prüfung der Körperfarben.

Wagner hat es in der Mikroaufnahme von Körperfarben zur Vollendung gebracht. Solche Abbildungen erleichtern das Verständnis sehr. Die beigegebenen farbigen Tafeln bieten einen künstlerischen Genuß. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Der Tabakrauch. Seine Entstehung, Beschaffenheit und Zusammensetzung. Von Dr. Adolf Wenusch. 89 Seiten mit 10 Abbildungen. (Bremen 1939, Arthur Geist Verlag.) Preis RM 5.—.

Eine Schrift von diesem Umfang wurde nur möglich durch die vielen Vorarbeiten, welche Wenusch in der Tabakregie in Wien durchgeführt hat. Ein Teil dieser Aerosol-Arbeiten ist bereits in der Kolloid-Z. referiert worden. Von dem vielen andern kolloidchemisch Bedeutsamen, was hier vorgetragen wird, sei nur das Absetzen einer syrupösen Flüssigkeit erwähnt, wenn man den Tabakrauch durch eine Kapillare leitet. Der Rauch enthält kleine Tröpfchen von Harzen, Harzsäuren und anderen, bei gewöhnlicher Temperatur klebrigen Stoffen. In der Kapillare nimmt die Strömungsgeschwindigkeit derart zu, daß die Tröpfchen häufiger zusammenstoßen und dadurch zu größeren Tropfen verschmelzen. Der Grad dieser

„Zusammenballfähigkeit" bei einzelnen Tabaksorten ist eine für die physiologische Wirkung sehr wichtige Angelegenheit.

Natürlich findet sich in diesem Buch auch sehr viel rein Chemisches, ferner Pharmakologisches über die Wirkungen des Nikotins usw. Die Darstellung ist sehr übersichtlich. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Manuel du Savonnier. Von A. Matagrin. XVII, 268 Seiten. (Paris 1938, Gauthier-Villars.) Preis brosch. fr. 30,—.

Eine für die Technik geschriebene Anleitung zur Herstellung von Seifen der verschiedensten Art unter Berücksichtigung der bisher gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse. Dadurch unterscheidet sich die anzuzeigende Monographie angenehm von reinen Rezeptbüchern. J. Reitstötter (Berlin).

Handbuch der chemisch-technischen Apparate. Maschinelle Hilfsmittel und Werkstoffe, ein lexikalisches Nachschlagewerk für Chemiker und Ingenieure. Herausgegeben von A. J. Kieser. Lieferung 12—15. (Berlin 1938/39, Julius Springer.) Preis je RM 8.50.

Die anzuzeigenden vier Lieferungen, mit welchen der dritte Band abgeschlossen wird, bringen die Stichworte von „Meerkörperverdampfer" bis „Schleudermühle" (vgl. die früheren Besprechungen).

Interessant sind einige auf metallurgischem Gebiet liegende Beiträge von E. Rabald (nicht rostende Stähle und Nickellegierungen), begrüßenswert sind Ausführungen über Normung. Leider vermißt der Berichterstatter irgendwelche Ausführungen über Osmoseapparate. Erfreulich die Aufnahme des Stichwortes p_H-Meßvorrichtungen. Dagegen ist leider sehr kurz geraten das Stichwort „plastische Massen", wo man gern mehr finden würde. Ein maschinentechnisch beachtenswerter Beitrag ist über „Regler" zu erwähnen; auch das Stichwort „Rektifizierapparate" bringt interessante technische Einzelheiten. Viel zu kurz behandelt ist das Stichwort „Rückgewinnungsanlagen", das gerade in heutiger Zeit eine eingehende und liebevolle Behandlung gerechtfertigt hätte. Von Zerkleinerungsvorrichtungen werden die Schlag- und Schleudermühlen treffend behandelt, dagegen sind die „Schlemmapparate" etwas kurz gekommen.

Wie bei jeder enzyklopädischen Darstellung sind naturgemäß nicht alle Beiträge gleichwertig; auch zeigen die anzuzeigenden Lieferungen erneut die Schwierigkeit, ein für Maschineningenieure und Chemiker gleich wertvolles Buch unter einem Titel zu schreiben. J. Reitstötter (Berlin).

Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. Von Emil J. Fischer-Berlin. (Technische Fortschrittsberichte Band 43.) XI, 256 Seiten mit 22 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 14.—, geb. RM 15.—.

Dem bereits 1936 erschienenen Band über die Verwertung der Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie (siehe Band **76**, 121, 1936, dieser Zeitschrift) folgt jetzt in gleicher Gliederung und Anordnung eine Zusammenstellung der Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihrer Verwertung. Auch hier wird der Begriff „Abfall" sehr weit gefaßt und so z. B. die Unterlauge bei der Seifenfabrikation, welche doch das gesamte Glyzerin enthält, als wichtiges „Abfallprodukt" bezeichnet. Man könnte daher treffender die Monographie kennzeichnen als eine Zusammenstellung der Aufarbeitung und Weiterverarbeitung der in bestimmten Industriezweigen anfallenden Nebenstoffe.

So betrachtet ist auf den 256 Seiten sehr viel Wissenswertes zusammengetragen, und da obendrein die meisten Angaben durch Schrifttumshinweise belegt sind, ist stets die Möglichkeit gegeben, durch Einsichtnahme in diese weitere Aufklärungen zu erhalten.

Alles in allem ist es erfreulich, daß einmal, von dem Gesichtspunkt der Nebenstoffe aufgefaßt, eine kurze technologische Darstellung der Verfahren der organisch-chemischen Industrie versucht worden ist. J. Reitstötter (Berlin).

Patent-Teil.

Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, I.

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Eingegangen am 21. Januar 1940)

Im Anschluß an meinen Bericht[1]) über anorganische Pflanzenschutzmittel scheint es nützlich und geboten, auch dem in der Überschrift näher gekennzeichneten Sondergebiet einige Aufmerksamkeit zu widmen. Gewiß sind hier die Dinge noch sehr im Fluß, so daß die Laboratoriumsarbeiten weitaus zahlreicher sind als die Patente, aber es zeichnen sich doch schon gewisse Erkenntnisse ab, denen erheblichste Bedeutung zukommt. Solange die analytischen Methoden verhältnismäßig primitiv gewesen sind und solange die synthetischen Düngemittel noch keinen ausschlaggebenden Markt hatten, blieb auch das Problem der Spurelemente fast unbeachtet. Aus den gleichen Gründen hat sich die Sachlage in den beiden letzten Jahrzehnten völlig geändert, wo namentlich Vergleich und Polemik[2]) synthetischer Natronsalpeter/Chilesalpeter viel von sich reden machten. Wir wissen heute, daß eine Anzahl von Spurelementen sowie von Wuchsstoffen eine wesentliche Rolle für den Aufbau des Pflanzenkörpers spielen kann, ohne daß allerdings diese Rolle bisher im einzelnen in allen Fällen aufgeklärt wäre. Auch die Art der Bindung dieser Spurelemente scheint eines näheren Studiums wert zu sein. Da hierbei gerade Komplexsalze und Kolloidbindungen von Einfluß sein dürften, eröffnet sich dem Kolloidwissenschaftler ein weites und neues Arbeitsgebiet, zumal Bodenreaktion und Parallelen mit der Schädlingsbekämpfung sehr zu beachten bleiben. Eine an den jeweils maßgebendsten Spurelementen

[1]) Waeser, Kolloid-Z. **87**, 105 (1939).

[2]) Waeser, Luftstickstoffindustrie, 2. Aufl. (Leipzig 1932), 98.

reiche Pflanze unterliegt dem Angriff von Schädlingen meist nicht so leicht wie eine Pflanze, die daran arm ist. Dieser Gesichtspunkt ist u. a. von besonderer Wichtigkeit, wenn ein Vergleich zwischen organischen und anorganischen Schädlingsbekämpfungsmitteln zu ziehen ist. Während nämlich erstere, beim Verspritzen oder Verstäuben in den Erdboden gelangt, in diesem oft verhältnismäßig schnell vergehen, bleiben letztere als Spurelemente im Boden erhalten und können im Sinne der obigen Ausführungen erneut wirksam werden.

Spurelemente können im Boden, im Wasser, in der Luft und in den Düngemitteln stecken. Ehe auf diese verschiedenen Möglichkeiten an Hand des Schrifttums näher eingegangen wird, seien einleitend Ansichten und Erfolge eines praktischen Landwirts mitgeteilt. Christmann[3]) berichtet über die günstigen Erfahrungen, die Winkler auf dem Gute Rothschwaige bei München vor allem mit Mangan, Bor und Magnesia gemacht hat. Es handelt sich dort um torffreies Grünland oder Niederungsmoor, dessen Boden größtenteils milder, humöser, tonig-sandiger Kalkmergel auf kalkigem oder mergeligem Untergrund ist. Bei p_H bis 7,21 enthält der Boden 0,11 bis 0,48 Proz. P_2O_5, 0,04—0,40 Proz. K_2O, 0,34—3,45 Proz. N und 1,46—19,79 Proz. CaO. Christmann schreibt allgemein: „Jahrzehntelang ging die Lehre über Pflanzenernährung und Düngung dahin, daß Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Kalzium, Magnesium und Eisen für die Pflanze lebenswichtig seien, daß von diesen Elementen indes nur Stickstoff, Phosphorsäure, Kali und Kalk bei der Düngung in Frage kämen, falls der eine oder andere dieser Kernnährstoffe ins Minimum gerate. Die Bedeutung der Humuszufuhr neben zweckmäßiger Bearbeitung des Bodens wurde zu keiner Zeit von den Bauern verkannt. Die fortschreitende Forschung auf dem Gebiete der Pflanzenernährung ließ jedoch erkennen, daß auf manchen Böden Menge und Güte der Ernten von Elementen beeinflußt sein können, die bisher übersehen worden sind, da ihre Anwesenheit in kleinsten Mengen zur Gesundheit und Fruchtbarkeit genügt, während größere Mengen meist giftig wirken. Es ist heute noch nicht an der Zeit, die Zusammenhänge zwischen Pflanzenleben und Spurelementen klar zu durchschauen, da die Forschung erst am Anfang steht. Möglich, daß sie als Stimulationsmittel und bei den vielen chemischen Reaktionen im Organismus als Katalysatoren wirken, möglich, daß manche von ihnen als Nährstoffe anzusprechen sind, jedenfalls spielen sie keine mechanische Rolle, sind aber von um so größerer Bedeutung für die Funktion der Fermente. Durch Stallmist werden gewisse Mengen von Spurelementen dem Boden zugeführt. Das tritt besonders dann in Erscheinung, wenn Stalldünger von Wirtschaften mit Mineralböden auf Moorböden gelangt, die Mangelerscheinungen infolge Fehlens von Nebenelementen zeigen. Eine Verarmung des Kulturbodens an lebenswichtigen Spurelementen ist z. T. durch die moderne Abwasserkanalisation eingetreten, insofern Tausende von Tonnen den Flüssen und Meeren zugeleitet werden. Aber auch die Düngerindustrie selbst hat, unterstützt von der Landwirtschaft, die Entwicklung verkannt, als sie Düngemittel höchster Konzentration, also frei von Ballaststoffen, auf den Markt brachte. Gerade die ausgeschiedenen Ballaststoffe enthielten die lebenswichtigen Mikroelemente, die es jetzt wieder zuzusetzen gilt, sollen verarmte Böden wieder gute, gesunde Ernten bringen. Ist so die Lehre von der Pflanzenernährung und Düngung ins Wanken geraten, so ist auch der Begriff der Volldüngung mit N, P_2O_5, K_2O und CaO unhaltbar geworden, und die Zeiten scheinen nicht mehr fern zu sein, daß die Liste der Handelsdünger eine Erweiterung erfahren muß." Soweit Christmann.

Winkler hat bei seinen erfolgbegleiteten Versuchen auf Gut Rothschwaige an die Wirkung des Bors bei Herz- und Trockenfäule der Rüben, an die des Kupfersulfats bei der Heidemoor- oder Urbarmachungskrankheit und an die des Mangansulfats bei der Dörrfleckenkrankheit des Hafers angeknüpft. Er hat mit 50 kg Mangansulfat, 300 kg Borsuperphosphat (Mischdünger mit 5 Proz. Borax), 450 kg schwefelsaure Kalimagnesia neben 300 kg Ammonsulfat nicht nur die Anfälligkeit bzw. die Mangelkrankheiten bei Gerste, Hafer und Roggen sowie die chlorotischen Erscheinungen seiner Kartoffelschläge beseitigen, sondern auch die Erträge bis auf vorzügliche Ergebnisse steigern und das Eingehen seines Jungviehs an Lecksucht praktisch eindämmen können.

Es erschien notwendig, diese landwirtschaftlichen Befunde voranzustellen, um den nicht mit den Dingen vertrauten Leser an den Gegenstand vorliegender Arbeit heranzuführen, wobei ferner bemerkt sei, daß nach Christmann Winkler der erste gewesen ist, der nach jahrelangen Versuchen auf über 1000 Teilstücken (Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz) im großen zu derartigen Kulturmaßnahmen gegriffen hat.

In Topfversuchen des Verf. über die (schädigende) Wirkung von Kupfer zu Bohnenkeimlingen hat sich gezeigt, daß einfache Kupfersalze ($CuSO_4$) das Wachstum weitaus stärker beeinträchtigen als komplexe Kupfersalze und Kupfersalze, die zuvor von oberflächenaktiven Kolloiden adsorbiert worden sind. —

Der Raum verbietet, alle diejenigen Spurelemente näher zu würdigen, die sich in oftmals kolloider Feinverteilung im Erdboden finden. Robinson[4]) hat darin außer den üblichen Elementen noch insgesamt so zahlreiche ermittelt, daß ihre Zahl 64 erreicht (ausgenommen sind nur die Edelgase, Kadmium, Indium und die Metalle der Platingruppe), die sich, abgesehen von Zirkon, Kolumbium, Tellur, Tantal, Wolfram, Thorium und Uran, in den Pflanzen wiederfinden ließen. Rao[5]) hat im Boden auf spektralanalytischem Wege außer Na, K, Cu, Mg, Ca, Al und Si noch Zn (0,03—0,06 Proz.), Ti und Mn (0,04 bis 0,15 Proz.) mit Sicherheit festgestellt. Auf der Suche nach Einzelelementen hat beispielsweise Scharrer[6]) in süddeutschen Böden im Mittel je 100 g 0,000356 g Jod gefunden. Balks[7]) hat in 23 westfälischen Sedimentgesteinen 0,000425—0,006420 g J/kg, in Kalksteinen aus der oberen Kreide und dem Devon 0,000880—0,003660 g J/kg, in Böden 0,001460 bis 0,019300 g J/kg, im Trinkwasser 0,00000012 bis 0,0000196 g J/kg und in der Milch 0,0000281 bis 0,000096 g J/kg ermittelt. Die Jodgehalte erreichen in böhmischen Böden[8]) 0,000200 bis 0,006500 g J/kg, um

[3]) Christmann, Superphosphat **14**, 130 (1938).

[4]) Robinson, Amer. Fertilizer **89**, Nr. 8, 5 (1938).

[5]) Rao, Current Sci. **6**, 23 (1937/38).

[6]) Scharrer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **39**, 315 (1935).

[7]) Balks, Landwirtsch. Jb. **81**, 939 (1935).

[8]) Smolik, Sbornik tschechoslov. Akad. Zemedelske **10**, 36 (1935).

in armen japanischen Böden[9]) bis 0,000040/0,000120 g J/kg zu sinken und naturgemäß in jodsammelnden Meeresalgen so beträchtlich anzusteigen, daß an der ostasiatischen Schantungküste[10]) Werte von 462 mg/1000 g Trockensubstanz beobachtet werden. Um zunächst einmal bei den Halogenen zu bleiben, sei angedeutet, daß zumindest kleine Mengen löslicher Fluoride im Boden im allgemeinen günstig wirken[11]) und sogar das Bodenphosphat ausnutzbarer machen sollen; noch 0,000003 mg bis 300 mg F/500 g Boden (gegeben als KF) beeinträchtigen[12]) Keimung und Jugendwachstum einiger Kulturpflanzen nicht, während einigermaßen erheblichere beispielsweise die Maisentwicklung[13]) bereits deutlich stören. Für die Aufnahme solcher Fluoride in die Pflanze ist der Befund von Hart, Phillips und Bohstedt[14]) kennzeichnend, demzufolge Pflanzen, die 16—36 Jahre auf fluorhaltigem Boden gewachsen waren, nicht mehr F enthalten, als solche von fluorarmem Boden. Magnesium[15]) ist kein eigentliches Spurelement, sondern im Sinne der Pflanzenernährungslehre vollwertiger Grundstoff[16]), daher ist wichtig zu wissen, daß die meisten Böden Deutschlands oft nur unter 0,01 Proz. Magnesia enthalten und daß zudem die Auswaschungsverluste mit 150—200 kg je Hektar recht hohe sind.

Eine Systematik über die Verteilung der Spurelemente in Böden verschiedenster Gegenden läßt sich nicht geben. Als Beispiel mag die Untersuchung von Köhler[17]) dienen, der innerhalb Deutschlands, bezogen auf 1 kg lufttrocknen Bodens, zwischen 0,000190 (Lößlehm Marklissa in Niederschlesien) und 0,028000 (Westrhauderfehn in Oldenburg) g Jod festgestellt hat. Zum weiteren Beleg sei Christmann[18]) zitiert: „Mangan wirkt stimulierend auf den Assimilationsapparat, erhöht also die Kohlensäureverarbeitung durch die Blätter. Es ist in seinen Verbindungen häufiger Begleiter des Eisens und kommt in der Natur als Oxyd und Hydroxyd ziemlich verbreitet vor. Im Altmoränengebiet bei Aubing (München) wurden meterdicke, sehr kalkige und nach unten sandig werdende Lehmschichten festgestellt, die von braunen manganhaltigen Butzen und Streifen durchzogen sind. Als Unterlage folgt Sand. Mangan wird unter allen Schwermetallen von Säuren am leichtesten gelöst. Und so ist nicht weiter verwunderlich, wenn gerade moorige und anmoorige Böden im Laufe von vielen Jahrtausenden manganarm geworden sind. Auf europäischen Mineralböden ist bisher selten Manganmangel festgestellt worden, dagegen müssen für amerikanische Böden den Handelsdüngern geringe Mengen von Mangansalzen beigemengt werden, da manche hochwertige Kulturen anders nicht mehr gedeihen."

Ein nicht minder buntes Bild bieten die verschiedenen Wässer[19]), angefangen vom reinsten Regenwasser, das im wesentlichen nur Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure und Spuren organischer Verbindungen enthält, bis zum Jauche- und Rieselwasser, in dem sich eine große Anzahl von chemischen Substanzen findet. Man braucht in dieser Beziehung nur an Ruß, Staub, Schwefelverbindungen, Kalzium- und Magnesiumbikarbonat, Humusstoffe, Eisen- und Mangansalze, Tonreste, Fäkalteilchen, Jodspuren[20]) (s. o.), die Alkalien, Chlor, Phosphorsäure, Kieselsäure, N- und C-Abkömmlinge, Schwermetalle usw. usw. zu denken!

Auch hinsichtlich der atmosphärischen Luft bestehen sehr vielseitige Möglichkeiten, die durch Kohlensäure (Kohlensäuredüngung), Staub, Ruß, Schwefelverbindungen und sonstige Gasreste, aber auch durch Jod od. dgl. gegeben sind. Gerade über die Schwankungen der Jodmenge der Luft in Mitteleuropa, ihre Ursachen und ihre Bedeutung für den Jodgehalt unserer Nahrung, liegt ein ausführlicher Beitrag von Cauer[21]) vor: „Nach chemisch-klimatischen Untersuchungen im ersten Drittel des Jahrhunderts reichte das atmosphärische Jod (im Mittel 0,0000005 bis 0,0000006 g J/ccm) damals in den meisten Gebieten Deutschlands aus, um über Assimilation und Tau denjenigen Jodgehalt der Nahrungspflanzen sicherzustellen, der zur Erhaltung des Jodgleichgewichts bei Tier und Mensch notwendig[22]) ist. Jodluftanalysen der letzten Jahre ergeben aber, daß wir heute durch ein starkes Absinken der Luftjodmengen einer vor 10 Jahren nicht zu erwartenden neuen Lage gegenüberstehen." Der Verf. zeigt, daß die Ursache dieser Erscheinung in dem praktischen Aufhören der Verbrennung bzw. Verschwelung jodreicher Tange an den europäischen Küsten liegt. Vor 1914 dürften aus solchen Quellen 90—230 Jahrestonnen Jod in die Luft gelangt sein, was seit der starken Preissenkung des Jods 1933/34 im wesentlichen aufgehört hat, da die Verarbeitung von Tangen meist zugunsten der Einfuhr chilenischen Jods eingestellt wurde. Um der Gefahr zu begegnen, daß schließlich der Jodgehalt bis auf das sog. natürliche Mittel (0,000000002 g/ccm) absinkt, ist nach Cauer notwendig, sich näher mit den Fragen des jodierten Speisesalzes (Großdeutschland braucht 5—6 t Nahrungsjod im Jahr), der nach Gaus und Griessbach[23]) praktisch wie devisenwirtschaftlich schwierig gelagerten Joddüngung, des Seetangkompostes, der jodsammelnden Tiere bzw. Pflanzen[24]) und der jodhaltigen Nahrungsmittel[25]) zu beschäftigen.

---

[9]) Itano und Tuzi, Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forschg. **6**, 371 (1934); **7**, 103 (1935); Proc. Imp. Acad. Tokyo **10**, 524 (1935).

[10]) Tang und Kou, Chin. J. Physiol. **10**, 377 (1936); Trofimow, Planta **23**, 56 (1934).

[11]) Bartholomomew, Soil Sci. **40**, 203 (1935).

[12]) Scharrer und Schropp, Landwirtsch. Versuchsstat. **114**, 203 (1932).

[13]) Morse, Soil Sci. **39**, 177 (1935).

[14]) Hart, Phillips und Bohstedt, Amer. J. publ. Health, Nation's Health **24**, 936 (1934).

[15]) Christmann, Superphosphat **14**, 134 (1938).

[16]) Schmitt, Ergebn. Agrikulturchemie **4**, 123 (1936).

[17]) Köhler, Z. angew. Chem. **42**, 195 (1929).

[18]) Christmann, Superphosphat **14**, 133 (1938).

[19]) Fischer, Das Wasser (Leipzig 1914), 3ff.

[20]) Im Leningrader Leitungswasser z. B. weniger als 0,01 g J/Liter: Galwjalo und Winogradow, Militär-med. J. (russ.) **1**, 80 (1930).

[21]) Cauer, Z. angew. Chem. **52**, 625—628 (1939); Beiheft 34 zu den Z. Ver. Dtsch. Chem.

[22]) Köhler, Z. angew. Chem. **42**, 192 (1929): „Die Schilddrüse kann nur normal arbeiten bei einer täglichen Jodzufuhr von 0,04—0,08 mg; sinkt das Jodniveau längere Zeit unter 0,04 mg J täglich, so ist hierdurch ein Anlaß zu Kropfendemien gegeben."

[23]) Gaus und Griessbach, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **13**, Heft 6 (1929).

[24]) Balks, Landwirtsch. Jb. **81**, 974 (1935); Scharrer, Chemie und Biochemie des Jods (Stuttgart 1928).

[25]) z. B. Henning und Villforth, Vorratspflege u. Lebensmittelforschg. **1**, 579 (1938).

Auch auf die Verteilung der Spurelemente in Düngemitteln muß hier zunächst allgemein eingegangen werden, um das Verständnis für die Wege zu erleichtern, die zu den einschlägigen Patenten geführt haben. Um mit dem Chilesalpeter zu beginnen, so ist natürlich bei der mittleren Caliche[26])-Zusammensetzung (Proz.):

NO_3 . . .	11,87	Na . . .	15,41
Cl	15,21	K	0,61
SO_4 . . .	6,06	Mg . . .	0,22
H_3BO_3 .	0,30	Ca . . .	0,93
B_4O_7 . .	0,20	Unlösliches	48,06
JO_3 . . .	0,08	H_2O . . .	0,65
ClO_4 . . .	0,03		

durchaus klar, daß beim Auslaugen mit Wasser nach dem Shanks- oder Guggenheim-Verfahren nicht nur Bor- und Jodverbindungen, sondern auch Chloride, Sulfate und Perchlorate sowie gewisse Reste von löslichen K-, Mg- und Ca-Verbindungen mit in den Handelssalpeter[27]) gelangen werden. Bedenkt man darüber hinaus, daß das „Unlösliche" aus Erde, Sand, Kies, Ton, Anhydrit, Feldspaten, Porphyren, Grünstein od. dgl. mit Gehalten an Chrom, Vanadin[28]) usw. besteht, und daß auch verkittende Doppelsalze wie Glauberit, Blödit, Syngenit, Darapskit oder Boronatronkalzite darin enthalten sein können, dann erhellt, was Versuche des Verfassers belegen, zu welch einem an Spurelementen geradezu vorbildlich reichem Salpeterdünger man erst gelangen würde, wenn man Caliche sauer (HNO_3) mit Ammoniakflüssigkeit oder in systematischer Weise mit beiden laugen würde.

Ammonsulfat aus Kokereiammoniak und Schwefelsäure enthält naturgemäß eine Reihe von Spurelementen, die insonderheit aus der Schwefelsäure stammen, in der Hill, Marshall und Jacob[29]) bei 77,3 Proz. H_2SO_4

0,0265 Proz. SiO_2	0,0006 Proz. Cu
0,0142 Proz. Al	0,0038 Proz. Zn
0,1115 Proz. Fe	0,0028 Proz. Pb
0,0071 Proz. Ca	0,0015 Proz. As_2O_3
0,0212 Proz. Mg	0,0052 Proz. Se
0,0005 Proz. Mn	

ermittelt haben (Schmelzöfen in Tennessee). Wenn auch natürlich damit keine Norm gegeben ist, da sich beispielsweise in Säure der Blenderöstung mehr an Zink und seinen üblichen Begleitmetallen vorfindet, so zeigt doch schon dieses Beispiel, daß das aus Säure und Kokereiammoniak, aber auch das mittels synthetischem Ammoniak hergestellte Ammonsulfat stets mehr oder weniger reichliche Spurelemente enthalten muß. Aber auch beim Gips-Ammonsulfat[30]) ist dies meist noch der Fall, denn es ist unausbleiblich, daß trotz Mitausscheidung als Karbonat oder Hydroxyd stets gewisse, wenn auch geringe Kleinstmengen der begleitenden Fremdmetalle (Mg, Fe, Alkalien, Tonerde usw.) mit in das fertige Ammonsulfat übergehen. Die aus Gips nach dem Müller-Kühne-Verfahren[31]) neben Portlandzement in der I. G.-Großanlage Wolfen erzeugte Schwefelsäure führt auch eine Reihe von Spurelementen mit sich.

In Kalirohsalzen[31]) und damit auch in den meisten Salzen des Handels finden sich außer Natrium-, Magnesium- und Kalziumverbindungen sehr häufig Eisen-Aluminiumoxyde, Brom sowie geringe Mengen von Bor und in manchen Fällen (z. B. beim Karnallit) 0,01—0,17 RbCl, 0,0002—0,00034 Proz. CsCl, 0,001—0,0015 Proz. NH_4Cl, äußerst geringe Gehalte an LiCl und TlCl, 0,055—0,085 Proz. Cu und Spuren von Au sowie Ag. Schreiber[32]) hat die Jodgehalte deutscher Kalisalze untersucht und sie zum überwiegenden Teil jodfrei gefunden, doch hatten einige Muster immerhin 0,0000106—0,0001327 g Jod im kg, ohne daß indessen irgendwelche Gesetzmäßigkeiten erkennbar geworden wären. Für Steinsalz gilt allgemein ähnliches, was für die Sodaherstellung von gewisser Bedeutung ist. Nach Schreiber sind neben C, O_2, H_2, N_2, K, Ca, Mg, Fe, P und S auch Al, Mn, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, V, Au, Hg, Pb, Ti, in einigen Fällen auch Th und Cr, ferner As und Se sowie verschiedene radioaktive Elemente und die Metalloide B, F, Br und J in Pflanzen ermittelt worden.

Daß die Rohphosphate an Spurelementen reich sind, kann nicht überraschen. Krügel und Retter[34]) haben beispielsweise über die Titangehalte in Rohphosphaten gearbeitet und sie, ausgedrückt in Prozenten TiO_2, wie folgt festgestellt:

Florida Hardrock	0,02
Pebble (77 Proz.) . .	0,04—0,10
Constantine	0,02
Gafsa	0,03
M'Dilla	0,04
Marokko	0,02
Kosseir	0,03
Große Curaçao-Insel . . .	0,02

Sie erwähnen, daß heute noch umstritten sei, ob das Element Ti im Pflanzenorganismus physiologisch eine Rolle spiele[35]), doch komme es in allen Pflanzen[36]) vor. Nach Hill, Marshall und Jacob[37]) enthält Florida Pebble: 0,20 Proz. MgO, 0,45 Proz. Na_2O, 0,19 Proz. K_2O, 0,048 Proz. TiO_2, 0,02 Proz. MnO, 0,007 Proz. Cr_2O_3, 0,007 Proz. V_2O_3, 0,0015 Proz. CuO, < 0,0005 Proz. ZnO sowie 0,030 Proz. Proz. As_2O_3. Mit der bereits oben als Analyse angegebenen Schwefelsäure entsteht[38]) daraus eine Phosphorsäure mit nachstehender Prozentualzusammensetzung (Proz.):

---

[26]) Waeser, Luftstickstoffindustrie, 2. Aufl. (Leipzig 1932), 95—96; Wetzel, Z. angew. Chem. **41**, 303 (1928).

[27]) Ebenda S. 97 und Cottrell, Manufacture of Nitric Acid and Nitrates (London 1923), 32.

[28]) Cottrell, a. a. O. S. 5.

[29]) Hill, Marshall und Jacob, Ind. Engng. Chem. **24**, 1064 (1932).

[30]) Waeser (Lunge), Schwefelsäurefabrikation Bd. I (Braunschweig 1930), 158, und Waeser, Luftstickstoffindustrie, 2. Aufl. (Leipzig 1932), 420.

[31]) Reißmann, Vierjahresplan III, Nr. 21, 1235 (1939).

[32]) Michels, Die Kalirohsalze (Leipzig 1916), 99.

[33]) Schreiber, Landwirtschaftliche Versuchsstationen **127**, 57 (1937).

[34]) Krügel und Retter, Superphosphate **5**, 95 (1932).

[35]) Krügel und Retter, Z. angew. Chem. **44**, 917 (1931).

[36]) J. Landwirtsch. **68**, 107 (1920); Jber. über die Fortschr. der Agrikulturchemie **1920**, 51.

[37]) Hill, Marshall und Jacob, Ind. Engng. Chem. **24**, 1311 (1932).

[38]) Hill, Marshall und Jacob, Ind. Engng. Chem. **24**, 1064 (1932).

	Dünnsäure	Konz. Säure
P_2O_5	19,87	44,14
H_3PO_4	27,42	60,93
SiO_2	0,81	0,02
Al	0,38	0,77
Fe	0,40	0,73
Ca	0,06	0,03
Mg	—	—
		[Idaho 0,02/0,18]
Na	0,001	0,17
K	0,03	0,02
Mn	0,010	0,023
Cu	0,006	0,006
Zn	0,029	0,030
Pb	0,0002	0,0006
Cr	0,0014	0,0031
V	0,003	0,004
Mo	0,003	0,004
As_2O_3	0,0026	0,0031
SO_3	2,49	5,32
F als F	0,04	0,53
F als SiF_6	1,53	0,04
Cl	0,04	0,04
Br	0,00	0,00
J	0,000013	0,000100
Organischer C	0,13	0,40
Verunreinigungen insgesamt	5,97	8,14
Spez. Gew./22° C	1,237	1,581

Mit diesen Analysen ist zugleich das Notwendigste über den Inhalt an Spurelementen in Superphosphat, Doppelsuperphosphat und Ammonphosphat gesagt worden.

Thomasmehl enthält nicht allein MnO, Al_2O_3, MgO, P_2O_5, SiO_2, CaO, CaS, FeO usw., sondern auch eine ganze Reihe von wertvollen Schwermetallen.

Auch die Kalksteine sind recht reich an Spurelementen, unter denen Fe, Mn, Mg, Al, Ba, F, B usw. auffallen, daher treten derartige Spurelemente ebenso im Kalkstickstoff, Kalksalpeter, Kalkammonsalpeter, Stickstoffkalkphosphat, Kalkharnstoff usw. auf. Aber selbst Erzeugnisse, wie die Sodaschlacken der Roheisenentschwefelung, müssen reich an Spurelementen sein, wie schon nachstehende Grobanalyse[39]) ausweist (Proz.):

Na_2S	6,39	CaO	4,99
MnS	4,18	MnO	0,47
Na_3PO_4	0,85	FeO	4,44
Na_2SiO_3	49,89	MgO	1,50
$CaSiO_3$	22,62	Al_2O_3	4,77

Dabei bleibt naturgemäß zu beachten, daß der Überschuß an Natriumsalzen ohnehin durch Laugung zwecks Sodarückgewinnung zu entfernen ist.

Wenngleich wir, wie gesagt, im einzelnen noch nicht in allen Fällen darüber unterrichtet sind, welche Wirkungen[40]) die für das Leben und die Gesunderhaltung von Pflanze, Tier und Mensch unumgänglich notwendigen Spurelemente ausüben, so steht doch einwandfrei fest, daß man ohne sie nicht auskommen kann. Man hat sich daher bemüht, einige Ordnung in das System zu bringen und ist dabei naturgemäß von denjenigen Stoffen ausgegangen, die sich in den Pflanzen und in ihren Aschen finden. Němec[41]) hat beispielsweise die Aschen von Hainbuchen, Rotbuchen und von auf ihnen wachsenden Zunderpilzen untersucht (Proz., daneben natürlich S, P, K, Na, Si):

	TiO_2	SiO_2	Au	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	ZnO	Cr	V
Hainbuche, Holz mit Rinde	3,9	1,88	Spuren	0,05	4,27	4,92	2,34	59,37	7,34	Spuren	Spuren	Spuren
Zunderpilz auf Hainb.	0,24	1,24		0,20	3,65	24,05	2,72	50,10	5,46	1,12	—	Spuren
Buchenholz ohne Rinde	2,08	2,14		0,04	3,92	10,30	0,41	61,84	4,78	1,02	Spuren	Spuren
Zunderpilz auf Rotb.	0,32	0,56		0,05	0,42	10,36	0,43	55,27	1,80	1,86	—	Spuren
Buchenrinde	0,16	6,79		0,06	2,03	0,74	0,42	50,01	2,14	7,32	Spuren	—

Bertrand[42]) stellt auf je 100 Teile Trockensubstanz

Hafer fest: 45,45 C	0,57 S	2,011 K	0,005 Fe
5,48 H_2	0,476 P	0,566 Na	0,0005 Mn
40,15 O_2	0,732 Ca	1,269 Si	0,0025 Zn
3,01 N_2	0,333 Mg		

Von Arnd und Hoffmann[43]) (Labor. II der Preuß. Moor-Versuchsstat. in Bremen) rührt ein Beitrag über die Wirksamkeit von B, Mn, Cu (Urbarmachungs- oder Heidemoorkrankheit, Cu-Mangel im Boden, bei $CuSO_4$-Gaben, Cu-Anreicherung im Haferstroh) her. Nach Frey-Wyssling[44]) liegen die bekannten Spurelemente zwar in allen 8 Vertikalreihen des periodischen Systems; sie befinden sich jedoch stets unmittelbar an den beiden Verbindungslinien vom C zum K einerseits und zum Fe anderseits (Nährstofflinien). Setzt man die hinsichtlich ihrer Wirksamkeit fraglichen Elemente in Klammern, dann ergibt sich folgendes Bild:

Reihe I: H, K, Cu (Li, Na)
Reihe II: Mg, Ca, Zn (Be)
Reihe III: B (Al, Sc, Ga)
Reihe IV: C (Si, Ti, Ge)
Reihe V: N, P (V, As)
Reihe VI: O, S (Cr, Se)
Reihe VII: [Cl], Mn (Cl, F, Br)
ReiheVIII: Fe (Co, Ni)

Wahrscheinlich dürften sich außer Na, Al, Si und Cl am ehesten noch F, Ti, Co und Ni als Wirkstoffe bewähren. Ob Mn, Cu und Zn ähnlich wie Fe und Mg spezifisch organische Metallkomplexverbindungen mit bestimmten katalytischen Wirkungen aufbauen, steht noch dahin. Zusammenfassende Arbeiten über die Spurelemente rühren ferner von Hill[45]), Scharrer[46]),

[39]) Wagener, Vierjahresplan III, Nr. 21, 1238 bis 1241 (1939).

[40]) z. B. Siegler, Chemiker-Ztg. **59**, 227 (1935); Scharrer, ebenda **63**, 225 (1939).

[41]) Němec, Ber. Dtsch. bot. Ges. **54**, 276 (1936).

[42]) Bertrand, C. R. Acad. Sci. **199**, 1269 (1934).

[43]) Arnd und Hoffmann, Landwirtsch. Versuchsstat. **129**, 71 (1938).

[44]) Frey-Wyssling, siehe Fußnote 43 und Naturwiss. **23**, 767 (1935).

[45]) Hill, Sci. Agric. **17**, 148 (1936/37).

[46]) Scharrer, Balks, Rademacher, Forschungsdienst **1938**, Sonderheft 8, 200.

Balks[46]), Rademacher[46]), Willis und Piland[47]), Bertrand[48]), Tscherbakow[49]) und Engels[50]) her.

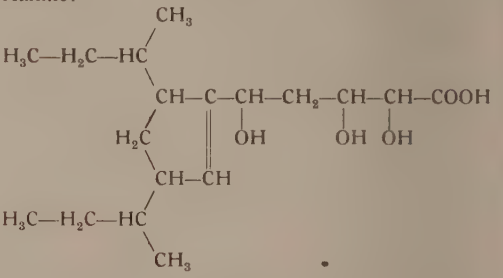
Scholz[51]) erörtert die Rolle von CaO, $C(CO_2)$, Mg, S, Fe, Mn, SiO_2, Na, Cu und Cl. Er ist der Ansicht, daß Jod nicht einmal in Spuren Pflanzennährstoff ist. Bor ist für Tomaten, Tabak und Kartoffeln von besonderer Bedeutung; auch Leguminosen gedeihen gut nur dann, wenn Borspuren vorliegen, die zugleich bei der Bekämpfung der Herz- und Trockenfäule der Rüben wesentlich sind. In größeren Dosen wirken Al, As, Pb, Br, F, Co, Ni, Sr, Ti, Zn usw. stark giftig, in kleinsten ist dagegen ein gewisser Einfluß auf die Pflanzenzellen nicht zu bezweifeln, wobei jedoch scharf zwischen Reizwirkung und ernährungsphysiologischer Rolle zu unterscheiden ist. Im „Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre", das Honcamp[52]) herausgegeben hat, bringen Boresch[53]) und Gleisberg[53]) einen guten Überblick über das Gebiet der Reiz- und Stimulationsdünger (F, J, S, seltene Erden, As, CS_2, HCN, KCNS, B, Cs, Rb, Li, Mg, Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Pb, Hg, radioaktive Stoffe).

Arnon[54]) hat an Asparagus die frischen Erntegewichte in g festgestellt, die bei einheitlicher Verwendung von Ammonphosphat-Kaliumnitrat-Kalksalpeter-Magnesiumsulfat-Nährlösungen dann erzielt werden, wenn je 1 ccm Spurelement-Lösung zu 1 Liter Stammnährlösung zugefügt wird. Die Lösung A_4 enthält beispielsweise im Liter 2,86 g H_3BO_3 + 1,81 g $MnCl_3 \cdot 4\ H_2O$ + 0,222 $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 0,079 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$; die Lösung B_7 enthält auf 10 Liter n/10 H_2SO_4 176,4 mg MoO_3 + 229,6 mg NH_4VO_3 sowie ferner Ti, Co, W, Cr, Ni; die Lösung C_{13} endlich enthält Al, As, Cd, Sr, Hg, Pb, Li, Rb, Br, J, F, Se und Be. Die Erntegewichte betragen

	Schößlinge	Wurzeln
Ohne Spurelement	16,2	12,8
Mit Lösung A_4	88,2	38,2
Mit Lösung $A_4 + B_7$	118,1	81,3
Mit Lösung $A_4 + B_7 + C_{13}$	121,7	74,5

Scharrer[55]) hat unter Benutzung der Hoaglundschen AZ-Lösung (B, Mn, Cu, Zn, Li, Al, Sn, Ti, Ni, Co, Br, J) die Wirkung der einzelnen Spurelemente auf das Pflanzenwachstum studiert.

In seiner Veröffentlichung über „Kunstdünger oder Naturdünger" erwähnt Reimer[56]) die Spurelemente J und B sowie die Einflüsse des weiblichen Geschlechtshormons (Stalldung) auf die Blüte, der Auxine (Harn) als Wachstumsstoffe und des Heteroauxins als zweitem Wuchsstoff, der sich nach Kögl vom Tryptophan, einem relativ einfachen Indolderivat ableitet, das sich aus Eiweiß nicht durch Stoffwechsel, sondern nur durch Fäulnis bildet. Hinsichtlich der Auxine und Heteroauxine, deren Kenntnis wir hauptsächlich den bahnbrechenden Forschungen von Kögl[57]) verdanken, sei nach Ost-Rassow[58]) hier kurz das Folgende angeführt: „Auch die Pflanzen steuern viele ihrer Lebensfunktionen durch chemische Wirkstoffe ähnlich den Hormonen, die daher als Phytohormone bezeichnet werden. Von den pflanzlichen Hormonen ist bisher nur eine Gruppe von Wuchsstoffen in ihrer Konstitution aufgeklärt, die Auxine:



Das Längenwachstum der pflanzlichen Zellen erfolgt unter dem Einfluß der Auxine. Dekapitiert man Haferkeimlinge, so hört ihr Wachstum auf, setzt man die Spitzen der Haferkeimlinge oder Agar-Agar-Plättchen, die mit dem Extrakt aus diesen Spitzen durchtränkt worden sind, wieder auf die Stümpfe auf, so beginnt das Wachstum von neuem. Setzt man die Spitzen seitlich auf, so tritt Krümmung der Keimlinge ein. Ursache dieser Wachstumswirkung sind die Auxine, die auch für die Erscheinungen des Geotropismus und Phototropismus verantwortlich zu machen sind. Aus Malz, Hefe oder Harn lassen sich die Auxine isolieren. Es gibt ein Auxin a, dessen Strukturformel oben abgebildet ist, ein Auxin b und ein Auxinlakton. Alle drei entfalten ihre Wachstumswirkung noch in Mengen von 0,00000000002 g und sind damit die wirksamsten bisher bekannten Stoffe. Neben diesen chemisch nahe verwandten Stoffen kommt in Harn und Hefe auch ein Heteroauxin vor, das als β-Indolyl-Essigsäure erkannt wurde. Sie ist weniger wirksam, entfaltet aber trotz ihres chemisch völlig verschiedenartigen Baues doch qualitativ die gleiche Wirksamkeit im Haferkeimlingstest."

Nach dieser richtungweisenden Einführung in das Gebiet der Spurelemente und Wuchsstoffe wird später an Hand einer Schrifttumsübersicht gezeigt werden, daß diese neuen Erkenntnisse bereits ihren Niederschlag in einer ganzen Reihe von Patenten gefunden haben, wobei die kolloide Verteilung solcher Stoffe in einer Anzahl von Fällen eine bedeutsame Rolle spielt.

[47]) Willis und Piland, J. Amer. Soc. Agron. **30**, 885 (1938).

[48]) Bertrand, Z. angew. Chem. **44**, 917 (1931).

[49]) Tscherbakow, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **39**, Abt. A 129 (1935).

[50]) Engels, Kunstdünger u. Leim **32**, 195 (1935).

[51]) Scholz, Z. Pflanzenernährg., Düng. Bodenkunde Abt. B **13**, 12 (1934).

[52]) Honcamp, Hdb. d. Pflanzenernährg. und Düngerlehre Bd. I (Berlin 1931), 180.

[53]) Boresch und Gleisberg, ebenda Bd. II (Berlin 1931), 621.

[54]) Arnon, Amer. J. Bot. **25**, 322—325 (1938).

[55]) Scharrer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **44**, 223 (1936).

[56]) Reimer, Z. Volksernährg. Diätkost **9**, 359 (1934).

[57]) Auf die Arbeiten kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden, vgl. Chem. Zbl.

[58]) Ost-Rassow, Lehrbuch der Chem. Technologie, 21. Aufl. (Leipzig 1939), 647.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1940

sind jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
,, 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
,, 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten diejenigen unserer Mitglieder, die nicht bereits gezahlt haben, um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1939 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen. —

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Broese, Siegfried, Chemiker, Leipzig N 21, Delitzscher Str. 26, III.

Radulescu, Dan, Prof. Dr., Cluj (Rumänien), Universitatii din Cluj, Institutul de Chimie, Laboratul de Chimie Fizicala, Str. Mico 7, Cabinetul Directorului.

Durch E. Manegold und E. Buchholz:

Blankenborg-Prydz, Erik (Oslo, Norwegen), z. Zt. Dresden A 27, Würzburger Str. 62.

Dhar, Alakh Narayan, B. Sc. (P. O. Jahanabad, Gaya, Indien), z. Zt. Dresden A 24, Kaitzer Str. 11.

Eckert, Raymund, Dipl.-Ing., z. Zt. Dresden A 24, Reichenbachstr. 19, II.

Grinaker, Per (Oslo, Norwegen, Neuberggt. 1), z. Zt. Dresden A 24, Lukasplatz 2.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr.-Ing. habil. P. Drossbach wurde unter Zuweisung an die Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule zum Dozenten für Physikalische Chemie und Elektrotechnik ernannt.

Doz. Oberstarzt Dr. O. Muntsch wurde zum außerplanmäßigen Prof. für Hygiene, besonders Militär-Hygiene, ernannt (Sondergebiet Gasschutz).

Unser Mitglied Dr. S. Erk, Reg.-Rat an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, ist am 18. Dezember 1939 im Alter von 44 Jahren als Hauptmann d. R. in einem Reservelazarett gestorben.

Dr. habil. Heinz Chomse wurde zum Dozenten für Anorganische Chemie an der Universität ernannt.

Bonn. Dr. G. Pfeiffer, n. b. a. o. Prof. und Leiter der Physiologischen Abteilung des Instituts für Tierphysiologie der Landwirtschaftlichen Hochschule

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Bonn-Poppelsdorf, wurde zum außerplanmäßigen Prof. der Physiologischen Chemie in der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn ernannt.

Dr. R. W. Beling wurde zum Dozenten neuer Ordnung für Chemie an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität ernannt.

Breslau. Prof. Dr. W. Hückel, Ordinarius der Chemie an der Universität, wurde von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen zum korrespondierenden Mitglied gewählt.

Das Reichstreffen der Deutschen Chemiker wird vom 30. Juli bis 3. August 1940 in Breslau stattfinden. Die ACHEMA IX wird nicht, wie ursprünglich vorgesehen, 1940 stattfinden, sondern zu einem späteren, frühestmöglichen Zeitpunkt. Statt ihrer wird eine Kongreß-Schau „Werkstoffe und Chemie" anläßlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker, der Hauptversammlung der DECHEMA und unter Mitwirkung der Fachgruppe Apparatebau der Wirtschaftsgruppe Maschinenbau durchgeführt. Die Kongreß-Schau wird behandeln Werkstoffe für das chemische Apparatewesen, ihre Auswahl, Anwendung und Verarbeitung (die Durchführung von Lehrkursen ist geplant), Prüfgeräte und -verfahren für diese Werkstoffe. Ferner werden zur Diskussion gestellt wissenschaftliche Apparate und Geräte, soweit sie neu und wichtig sind.

Clausthal-Zellerfeld. Dr. H. Hock, n. b. a. o. Prof. für Organische und Brennstoffchemie in der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Bergakademie wurde zum außerplanmäßigen Prof. ernannt.

Danzig. Prof. Dr. E. Hertel wurde zum planmäßigen o. Prof. der Physikalischen Chemie ernannt.

Darmstadt. Dr. M. Fink, n. b. a. o. Prof. für Werkstoffkunde an der Technischen Hochschule, wurde zum a. o. Prof. ernannt.

Dresden. Prof. Dr. Erich Müller, Dresden, emer. Direktor des Instituts für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Dresden und langjähriger Herausgeber der Zeitschrift für Elektrochemie, feierte am 17. Februar 1940 seinen 70. Geburtstag.

Greifswald. Dr. phil. Gottfried Pyl, Dozent für Enzym-Chemie, wurde die Dozentur neuer Ordnung erteilt.

Hannover. Prof. Dr. W. Geilmann, Leiter der Kampfstoffuntersuchungsstelle im Anorganischen Institut der Technischen Hochschule, wurde vom Kommandierenden General und Befehlshaber im Luftgau XI der Eiserne Ehrenschild verliehen.

Landshut i. Bay. Prof. W. Rudolf, Chemiker und technischer Leiter der Staatl. Keramischen Fachschule, ist Ende 1939 im Alter von 60 Jahren verstorben.

Leipzig. Unser Mitglied, Prof. Dr. Karl Schall (Chemie) ist am 29. Dezember 1939 verstorben.

Dr. H. Ende, Direktor von Dr. Endes Höherer Lehranstalt für Chemie, ist am 16. Januar gestorben.

Marburg a. d. L. Dr. phil. habil. Erik Asmus wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie ernannt.

München. Geheimrat Prof. Dr. H. Vogel, Gründer der Brautechnischen Versuchsstation Weihenstephan, ist vor kurzem im Alter von 87 Jahren gestorben.

Stuttgart. Reg.-Rat Dr. Karl Reihling, Vorstand der Bodenkundlichen Abteilung der Württembergischen Forstlichen Versuchsanstalt, ist Ende Dezember 1939 gestorben.

Wuppertal-Elberfeld. Prof. Dr. G. Domagk, Leiter des chemotherapeutischen Bayer-Laboratoriums, wurde in Würdigung seiner hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiete der Chemotherapie und der durch sie bewirkten Fortschritte in der Bekämpfung der Gonorrhoe von der Deutschen Gesellschaft zur Bekämpfung der Geschlechtskrankheiten zum Ehrenmitglied ernannt.

Jahresabschluß für 1939

der Kolloid-Gesellschaft.

Der Abschluß über das abgelaufene 17. Geschäftsjahr wurde in diesen Tagen fertiggestellt und den beiden Revisoren, Herrn Prof. Dr. A. Simon und Herrn Prof. Dr. E. Manegold, Dresden, vorgelegt.

Nach Prüfung wurde das Rechenwerk laut untenstehender Notiz für richtig befunden.

Ein ausführlicher Bericht über die Kassenbewegung und die Vermögenslage der Gesellschaft wurde dem 1. Vorsitzenden der Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig, übergeben.

Die hauptsächlichsten Zahlen, die von Interesse für die Mitglieder sind, sind folgende:

A. Kassenbewegung.

Kassenbestand am 1. 1. 1939	RM 514.42	Gesamtausgaben	RM 3325.24
Gesamteinnahmen	„ 3355.50	Bestand am 31. 12. 1939. . .	„ 544.68
	RM 3869.92		RM 3869.92

B. Gesellschaftsvermögen.

Barvermögen	RM 544.68	Gesamtvermögen am 31. 12. 1939	RM 10934.63
Außenstände	„ 479.95		
Effekten (zum Kurs vom 31. 12. 1939) . . .	„ 9910.—		
	RM 10934.63		RM 10934.63

Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Protokollnotiz der Revisoren:

Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

Dresden, den 31. Januar 1940.

A. Simon, E. Manegold.

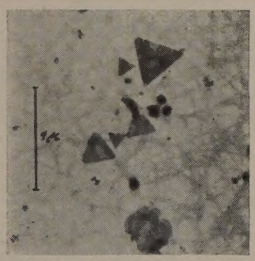
SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

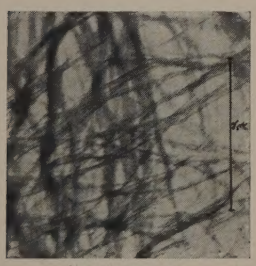
nach Ruska und v. Borries

Ruß

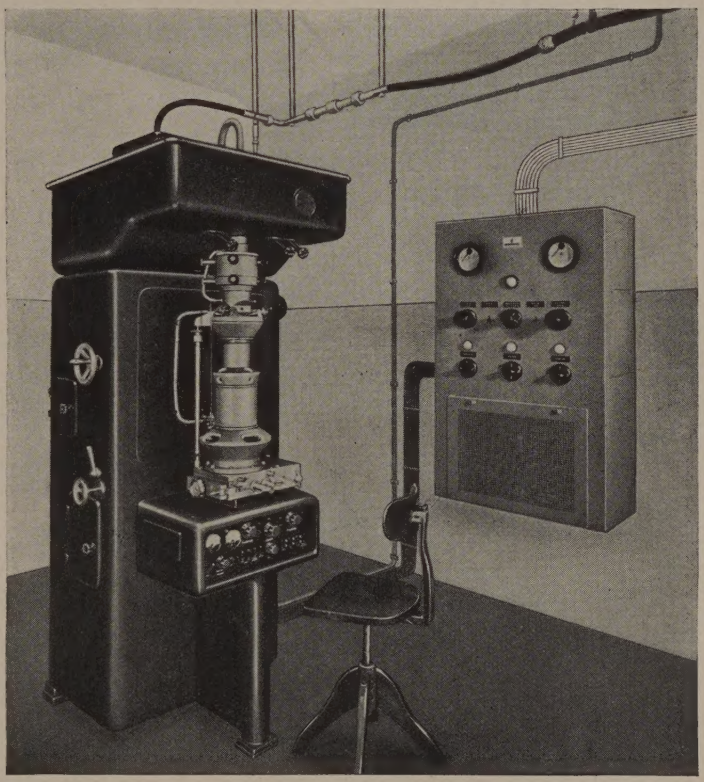
Tricalziumaluminat



Goldchlorid und Tabakmosaikvirus



Vanadinpentoxyd



Für mikroskopische Untersuchungen, die in das Gebiet der bisher „ultravisiblen" Strukturen fortgesetzt werden sollen, steht heute das Übermikroskop zur Verfügung. Es dient als

FORSCHUNGS-INSTRUMENT

für die Kolloidchemie, Silikatforschung, Farbstoffuntersuchung, Technik der Staube und Rauche und für die Faserstoffkunde; in der Biologie zur Strukturforschung, Hämatologie, Bakteriologie und Virusforschung Seine Vorzüge: Auflösungsvermögen 5 bis 10 mμ · Helle Schirmbilder bei 4000- bis 40000facher Vergrößerung · Exposition der Platte 1 Sekunde Strahlspannung bis zu 85 kV, daher gute Objektdurchdringung · Wechsel des Objekts und der Platte je 1 Minute · Bequeme Bedienung des Gerätes im Sitzen

SIEMENS & HALSKE AG · WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

LIE 001

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Verlangen Sie Liste Fili 5

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

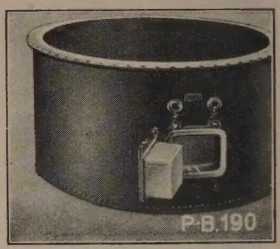
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich



Vakuum-Druck-Nutsche

Registrier- und Diagrammpapiere

in Rollen-, Streifen- und Scheibenform

EMIL HOLTZMANN · SPEYER/RHEIN

Ultra-Zentrifugen

für präparative und analytische Aufgaben in Laboratorien der Zellulose-, Kunstseide-, Kautschuk-, Kunstharz- und Farbstoffindustrie sowie der Virusforschung stellt unter Verwendung der Konstruktionsprinzipien von

Prof. Svedberg

und amerikanischer Vorbilder als Spezialität her:

Physikalische Werkstätten A.-G.
Göttingen K. Z.

Vor kurzem erschien:

Einführung in die
technische Fließkunde

Von
G. W. Scott Blair
M. A. (Oxon.), Ph. D. (Lond.), A. I. C.
Deutsche Ausgabe
von
H. Kauffmann, Leipzig
VIII, 132 Seiten, mit 20 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel. (1940)
Preis RM 8.—, in Leinen gebunden RM 9.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

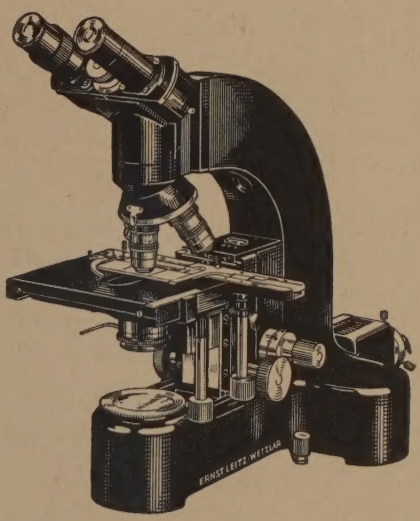
Nitro-Zellstoff

Collodiumwolle

für Lackzwecke

Anerkannt gleiche Qualität wie Linters-Collodiumwolle • Seit Jahren in vielen Betrieben mit Erfolg eingeführt • Lieferung auch größerer Mengen sofort möglich.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20



Fordern Sie unsere Druckschrift Nr. 2752

Leitz

ORTHOLUX

Das Forschungs-Mikroskop modernster Bauart für Untersuchungen im Durch- und Auflicht

Eingebaute Lichtquelle

Neuartiger Beleuchtungsapparat mit Zweiblenden-Kondensor

Das Mikroskop ist ausbaufähig für alle in der Mikroskopie gebräuchlichen Untersuchungsarten

ERNST LEITZ, WETZLAR

Raschig-Ringe
in allen Werkstoffen und Größen

für Höchstleistungen in Absorptions- und Waschtürmen, Destillierkolonnen, Wärmeaustauschern, Flüssigkeits-abscheidern und anderen Apparaten.

Eingehende Beratung hinsichtlich Anordnung, Werkstoff und Größe aufgrund jahrzehntelanger Erfahrungen durch

Dr. F. Raschig G. M. B. H.
LUDWIGSHAFEN a. RH.

Ultra-Thermostat

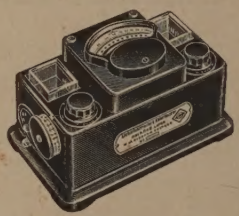
nach Häppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

Diesem Heft liegen 2 Prospekte bei: 1. von der Firma Physikalische Werkstätten A. G., Göttingen, über „Ultrazentrifuge" — 2. von der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., über „Organismen und Umwelt" (Zweite Wissenschaftliche Woche zu Frankfurt a. M. vom 20. bis 30. Juni 1939).